

N° d'ordre : A.O. 4530

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy DUPUPET

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès Sciences Physiques

♦♦♦♦♦♦♦♦

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES CARBONES PAR ADSORPTION ET CALORIMETRIE

Soutenu le

1970 devant la Commission d'Examen.

Président	M. X. DUVAL
Examineurs.....	M. J. BASTICK
	M ^{me} M. BASTICK
Invité	M. M. LETORT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0006

N° d'ordre : A.O. 4530

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy DUPUPET

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès Sciences Physiques



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES CARBONES PAR ADSORPTION ET CALORIMETRIE

Soutenu le

1970 devant la Commission d'Examen.

Président M. X. DUVAL

Examineurs..... M. J. BASTICK

M^{me} M. BASTICK

Invité M. M. LETORT

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

=====

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY -
JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL -
L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET -
OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chin. Biologique
VEILLET	Biologie Animale	HEROLD	Chin. Miné. Ind.
BARRIOL	Chimie Théorique	SCHWARTZ B.	Exploit. Minière
BIZETTE	Physique	MALAPRADE	Chimie
GUILLIEN	Electronique	*MANGENOT	Botanique
LEGRAS	Mécanique Ration.	GAYET	Physiologie
BOLFA	Minéralogie	HADNI	Physique
NICLAUSE	Chimie	*BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physi. Appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie Minérale	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	NEEL	Chim. Orga. Ind.
DUVAL	Chimie	BERNARD	Géolo. Appliquée
FRUHLING	Physique	*CHAMPIER	Physique
HILLY	Géologie	*GAY	Chim. Biologique
LE GOFF	Génie chimique	STEPHAN	Zoologie
SUHNER	Physique Expéri.	*CONDE	Zoologie

MM. WERNER	Botanique	*ROCCI	Géologie
EYMARD	Calcul Dif. et int.	*Mme LUMER	Mathématiques
FELDEN	Physique	DELPUECH	Chimie Physique
*GOSSE	Mécanique Physique	Mlle HUET	Analyse Supér.
*DAVOINE	Physique (ENSMIM)	BLAZY	Minéral. Appli.
HORN	Physique (1 ^o Cycle)		

N...	Chimie Biologique
N...	Mécanique Appliquée
N...	Méthodes Mathématiques de la Physique
N...	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel.

Professeurs sans chaire

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	JANOT	Phys. P.C. EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique	CACHAN	Entomol. Appl. (ENSA)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JACQUIN	Pédolo. & Chim. Agri.
FRENTZ	Biologie Animale	MAINARD	Physique M.P.
MARI	Chimie (ISIN)	MARTIN	Chimie P.C.
DEVIOT	Physique du solide	PAULMIER	Méca. Expérimentale
FLECHON	Physique P.C.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie	RIVAIL	Chim. Appl. (CUCES)
JURAIN	Géologie C.B.G.	DEPAIX	Probab. & Statisti.
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)		

Maîtres de Conférences

MM. VILLERMAUX	Génie Chimique	GRANGE	Physique (ISIN)
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	CHAMBON	Exploi. Minière (Mines)
DURAND	Physique	HUSSON	Physique (ENSEM)

MM. WEISSLINGER	Physique	HILY	Mathématiques P.C.
GERL	Physique (ENSEM)	CASTRO	Chim. Organique
ROQUES	Chimie Minérale	DEXHEIMER	Botanique
PERRIER	Mathématiques	NOVERRAZ	Mathématiques
GILORMINI	Mécanique flui. ISIN	TOURET	Géologie.

N....	Maths appliquées
N....	Mathématiques
N....	Mathématiques
N....	Mathématiques
N....	Physiologie animale
N....	Chimie (ENSIC)
N....	Laiterie (Ecole Lait.)
N....	Chimie organique
N....	Maths appliquées

Chargés d'Enseignement

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT -
 RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER.

A MON MAITRE

Madame M. BASTICK

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

en témoignage de mon respect et de ma vive gratitude

A mes Parents

A ma Femme

A tous ceux qui me sont chers

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Physio-chimie Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Que notre maître, Madame M. BASTICK, Professeur à la Faculté des Sciences, veuille bien trouver ici l'assurance de notre respectueux attachement et de notre profonde reconnaissance pour le soutien qu'il nous a toujours accordé et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Notre gratitude particulière est acquise à Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et les conseils précieux qu'il nous a constamment prodigués.

Nos remerciements vont également au Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France pour son aide matérielle. Que Monsieur le Professeur M. LETORT, Membre de l'Institut, son Directeur Général Scientifique, qui nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury, trouve ici le témoignage de notre respectueuse gratitude.

Nous prions Monsieur le Professeur X. DUVAL d'agréer nos sincères remerciements pour avoir bien voulu accepter de présider notre jury.

Il nous est agréable de souligner aussi tout ce que nous devons à nos camarades du Laboratoire pour l'excellente ambiance et surtout pour la collaboration amicale dont nous avons pu bénéficier.

Enfin, nous n'oublions pas ce que nous devons au personnel technique et administratif du Laboratoire et particulièrement à Monsieur J. LELAURAIN pour le précieux concours apporté à la réalisation de ce travail.

Que Madane E. DUPUPET soit assurée de notre affectueuse reconnaissance pour son aide tant au cours du déroulement de ces recherches que pendant la rédaction de ce mémoire.

Les surfaces carbonées comportent généralement un certain nombre de groupements superficiels qui déterminent leurs propriétés. La nature et la réactivité de ces groupements jouent un rôle primordial vis-à-vis de différents adsorbats. Ces composés sont également responsables de l'interaction de la surface avec les gaz et les liquides, donc aussi des propriétés d'adhésion ; par là-même, leur importance est grande pour les industries des charbons actifs et des noirs et éventuellement pour la préparation de matériaux composites à base de substance carbonée.

Par ailleurs, ces groupements sont généralement des fonctions oxygénées, désignées par le terme général d'oxydes de surface, qui peuvent apparaître comme des stades intermédiaires de l'oxydation. Leur étude est donc de la plus grande importance pour celle de l'oxydation et celle des phénomènes qui y sont liés : gazéification, inflammation spontanée.

D'après SCHILOW (1), ces groupements de surface présentent soit un caractère basique, soit un caractère acide. Ces résultats ont fait, depuis 1930, l'objet d'une longue controverse. Ainsi, l'adsorption d'électrolytes par des produits carbonés a été attribuée, selon les auteurs, soit à un processus électrochimique, soit à une adsorption purement physique, soit à la neutralisation d'oxydes de surface. Si cette dernière hypothèse apparaît actuellement comme la plus probable, il n'en reste pas moins que la nature des fonctions présentes à la surface des carbones n'est pas bien établie. Leur étude a été abordée à l'aide des méthodes de la chimie organique. Ainsi, en 1948, VILLARS (2) traitant des noirs de carbone par un organomagnésien montre que les oxydes de surface sont des composés organiques. Différents auteurs étudient ensuite ces composés à l'aide de méthodes variées : polarographie d'une dispersion de noir dans un

électrolyte (3), spectrométrie infrarouge de noir dispersé dans une substance transparente à ces rayonnements (3 - 6), analyse fonctionnelle organique classique (7 - 11).

Tous ces travaux concernent des substances carbonées dispersées dans des liquides ou des solides. Les oxydes superficiels ne sont pas au contact direct des réactifs seuls, il ne se produit donc jamais de réaction simple. De plus, il est souvent nécessaire d'opérer en plusieurs stades successifs.

Bien que ces recherches semblent indiquer l'existence de groupements carboxyliques, phénoliques, quinoniques et lactoniques, les différentes méthodes de détermination d'une même fonction ne sont pas toujours en accord entre elles (12). PURI (13) propose même d'attribuer les différentes propriétés de la surface des noirs de carbone à une couche superficielle de molécules d'anhydride carbonique qu'il nomme "complexes - CO_2 " et non à de véritables groupements fonctionnels. Ces contradictions montrent donc que la nature des composés de surface des produits carbonés est encore très mal connue.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier ces groupements superficiels directement avec des réactifs gazeux. La technique utilisée consiste à suivre l'adsorption de différents gaz par des solides. Cette méthode n'avait pas été employée à notre connaissance avant ce travail. Nous venons d'apprendre, alors que nous rédigeons ce travail, qu'un auteur polonais (14) a préconisé l'utilisation de l'ammoniac pour caractériser le degré de polarité des matériaux houillers.

De plus, nous avons mesuré les phénomènes énergétiques mis en jeu au cours des adsorptions à l'aide d'un microcalo-

rimètre. Ces valeurs paraissaient intéressantes pour déterminer la réactivité des différents groupements qui dépend de leur environnement du fait qu'ils se trouvent à la surface de solides.

Les réactifs ont été choisis en fonction de la nature supposée des groupements à étudier : le gaz ammoniac pour tester les propriétés acides, l'anhydride sulfureux pour les propriétés basiques et l'isooctane pour le caractère quinonique des échantillons.

Après avoir indiqué les caractéristiques des échantillons et décrit les méthodes expérimentales, nous exposerons les résultats obtenus au cours des adsorptions de l'ammoniac, de l'anhydride sulfureux et de l'isooctane sur les noirs de carbone dégazés à différentes températures.

Sur les groupements mis en évidence par les méthodes dont on disposait, on a examiné l'influence de différents traitements : oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau dont il est inutile de souligner l'importance, méthylation par le méthanol ou le diazométhane qui est utilisé dans l'analyse fonctionnelle.

Le travail a porté sur deux types d'échantillons :

- des carbones non poreux : noirs de carbone avec lesquels

les phénomènes de diffusion sont négligeables et qui nous ont permis de mettre au point la méthode d'étude,

- des carbones poreux : cokes de saccharose et de houille.

Le plan de notre étude sera donc le suivant :

CHAPITRE I : Caractéristiques des échantillons.

CHAPITRE II : Méthodes expérimentales.

CHAPITRE III : Groupements superficiels des noirs.

CHAPITRE IV : Influence de différents traitements sur les groupements superficiels des noirs.

CHAPITRE V : Groupements superficiels des cokes de saccharose et de houille.

CHAPITRE VI : Conclusions.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS

--ooOoo--

Nous donnerons successivement les caractéristiques des noirs de carbone (sphéron 6, graphon et sterling SO), puis des cokes de saccharose et de houille.

1 - LES NOIRS DE CARBONE

Les échantillons étudiés ont été fournis par la société CABOT FRANCE. Il s'agit du sphéron 6, du graphon et du sterling SO.

Ces produits sont fabriqués par combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux ou liquides. Ils diffèrent par leur mode d'élaboration. Leur dénomination et leur symbole proviennent de leurs applications industrielles.

Le sphéron 6 est un noir au tunnel de symbole M.P.C. (Médium processing, channel : noir au tunnel à incorporation médiocre) fabriqué par combustion incomplète de gaz naturel. Au cours de sa préparation, il est refroidi très rapidement par de l'air. Le pH d'une dispersion de sphéron 6 dans l'eau est acide.

Le graphon est préparé en portant le sphéron 6 à 2 700° C afin d'obtenir une structure graphitée.

Le sterling SO est un noir au four de symbole F.E.F. (fast extruding, furnace : noir au four à extrusion rapide) fabriqué à partir de la combustion incomplète d'huile. Dans ce procédé, le refroidissement se fait par de l'eau. Un noir au four contient moins d'oxydes superficiels qu'un noir au

tunnel et sa dispersion dans l'eau présente un pH alcalin.

1.1. - Propriétés physiques

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode B.E.T. (15) à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à -196°C sur les échantillons dégazés à 150°C pendant 24 heures (tableau I).

Tableau I

Echantillons	Surface spécifique
Sphéron 6	$120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Graphon	$80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Sterling SO	$42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Les noirs de carbone sont constitués de particules de dimensions colloïdales. Le diamètre moyen des particules composant le sphéron 6 est de $285 \text{ \AA}$ et de $510 \text{ \AA}$ pour celles du sterling SO. Ces valeurs ont été obtenues en calculant la moyenne arithmétique des diamètres mesurés par micrographie optique et microscopie électronique (16). A partir des surfaces spécifiques ci-dessus et des densités des échantillons, les diamètres moyens des particules sont approximativement de $300 \text{ \AA}$ et de $600 \text{ \AA}$ pour le sphéron 6 et le sterling SO (16). On peut considérer qu'il y a bon accord entre les deux méthodes de détermination. On obtient par le calcul une valeur de $270 \text{ \AA}$ pour le diamètre moyen des particules du graphon.

Le graphon, échantillon porté à $2\,700^{\circ}\text{C}$, présente une structure organisée voisine de celle du graphite (17).

1.2. - Compositions chimiques

Les noirs de carbone sont composés principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinés. Les proportions varient avec les méthodes de fabrication (tableau II).

Tableau II

	C %	H %	N %	O %	Cendres %
Sphéron 6	95,1	0,5	0,5	4,4	
Sterling S0	96,9	0,2	0,05	0,8	0,3
Graphon	99,7	0,16	0,05	0,05	

Afin de suivre l'élimination des matières volatiles, les échantillons sont chauffés par paliers dans une thermobalance Chévenard - A.D.A.M.E.L. balayée par un courant d'azote sec (Fig. 1).

Les quantités de gaz résultant de la pyrolyse sont déterminées de la manière suivante :

- la vapeur d'eau est retenue dans un premier tube absorbant pesé avant et après chaque essai, un second tube permet de vérifier son efficacité,
- l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone sont déterminés par un analyseur de gaz "le Contrôle de Chauffe", type ONERA 80.

Nous avons représenté un seul analyseur sur la figure 1, le principe de la mesure est le suivant :

Les deux sources infrarouges S_1 et S_2 émettent deux faisceaux qui traversent respectivement les deux tubes d'analyse TA_1 et TA_2 et sont reçus par les deux chambres de mesure CM_1 et CM_2 . Ces deux chambres, qui constituent le "récepteur différentiel", contiennent le même gaz pur G.

L'ensemble est symétrique, mais le tube TA_1 est parcouru par le mélange à analyser, tandis que TA_2 renferme un gaz de composition invariable appelé "gaz de comparaison".

Un obturateur tournant, entraîné par un moteur synchrone, interrompt périodiquement et simultanément les deux faisceaux infrarouges.

Pendant le temps où l'obturateur laisse passer les faisceaux, il se produit un échauffement dans chacune des deux chambres CM_1 et CM_2 qui se traduit par des élévations de pressions pratiquement instantanées. Pendant les périodes "d'obscurité", ces surpressions diminuent par suite des pertes calorifiques. Il règne donc dans CM_1 et CM_2 deux pressions modulées qui sont synchrones et en phase. Par contre, leurs amplitudes dépendent des intensités des rayonnements reçus. Ces rayonnements reçus sont, pour chacun d'eux, ce qui reste des rayonnements émis par les deux sources après leur passage dans les tubes de gaz. L'émission de ces sources étant maintenue constante et l'absorption dans le tube TA_2 restant également constante, la modulation de pression dans CM_2 est constante. Par contre, l'amplitude de la modulation dans CM_1 dépend de la concentration en gaz G dans le mélange à analyser. La différence des maxima des deux pressions modulées caractérise donc la concentration à mesurer.

Une membrane métallique très mince sépare les deux chambres CM_1 et CM_2 ; la flexion de cette membrane, sensible

aux différences de pression, caractérise à son tour la concentration. Cette membrane est disposée de telle sorte qu'elle forme, avec un plateau fixe, un condensateur électrique dont la capacité varie avec la flexion.

Le contrôle de la variation de cette capacité, par l'intermédiaire d'un amplificateur électronique, permet l'alimentation d'un millivoltmètre directement gradué en teneur du gaz G.

Les résultats obtenus dans la pyrolyse du sphéron 6 et du sterling SO entre la température ambiante et 950° C sont portés dans le tableau III où on a présenté le dégagement de l'oxygène sous les formes CO, CO₂, H₂O. Le dégagement des matières volatiles du graphon est trop faible pour pouvoir être étudié.

Tableau III
Oxygène dégagé sous différentes formes

		: Sphéron 6	: Sterling SO
% O ₂ total en poids par rapport à l'échantillon		4,31	0,73
Proportions de O ₂ sous forme de	CO	74,8 %	75,9 %
	CO ₂	23,3 %	22,7 %
	H ₂ O	1,9 %	1,5 %

On peut remarquer que les quantités totales d'oxygène éliminé sont très différentes pour les deux échantillons, cependant les proportions d'oxygène dégagé sous chacune des trois formes sont sensiblement les mêmes et l'allure générale du dégagement gazeux est également la même. On a porté les résultats du sphéron 6 sur la figure 2.

Il n'y a pratiquement plus de départ d'oxygène sous forme d'eau au-dessus de 350° C.

Le maximum du dégagement d'anhydride carbonique se produit aux environs de 400° C (fig. 2) alors que celui de l'oxyde de carbone se situe vers 700° C.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les observations de COLTHARP et HACKERMAN (18) qui ont étudié l'élimination par chauffage des composés volatils de nombreux noirs.

Les échantillons comportent des groupements dont la destruction donne naissance aux matières volatiles. Par ailleurs, ils contiennent des impuretés minérales qui sont à l'origine de la formation de cendres lors de la combustion. Les taux de cendre sont en général très faibles : inférieurs à 0,1 % pour le sphéron 6 et à 0,3 % pour le sterling SO, il est encore plus faible pour le graphon. La teneur en impuretés minérales est relativement plus élevée pour le sterling SO du fait qu'il est refroidi par de l'eau au cours de sa préparation.

Nous avons déterminé la composition des matières minérales à l'aide d'un spectrophotomètre à ionisation de flamme "JOBIN et YVON". Les analyses ont porté sur les éléments présents en plus grande quantité : le sodium, le potassium et le calcium. Une masse connue de noir est chauffée à reflux avec de l'eau bidistillée pendant 24 heures. On dose ensuite les différents sels dans la liqueur obtenue. L'appareil est étalonné à l'aide de solutions de concentrations connues dans un domaine voisin de celui des mesures à effectuer.

Les quantités d'alcalins et d'alcalino-terreux qui pourraient être dosés sur le sphéron 6 sont inférieures à

la limite de sensibilité de la méthode.

Avec le sterling SO, nous avons obtenu les résultats suivants :

Na	: $0,09 \cdot 10^{-8}$	atome gramme.m ⁻²
K	: $0,06 \cdot 10^{-8}$	atome gramme.m ⁻²
Ca	: $0,13 \cdot 10^{-8}$	atome gramme.m ⁻² .

2 - LES COKES DE SACCHAROSE ET DE HOUILLE

Les échantillons poreux étudiés sont d'une part des cokes de saccharose, d'autre part des cokes préparés à partir de la houille de Faulquemont.

2.1. - Les cokes de saccharose

Ces produits ont été préparés par la société "Le Carbone Lorraine" pour le Groupe Français d'Etude des Carbones. Ils sont désignés par le symbole G.F.E.C. 4. Nous avons étudié les échantillons portés sous azote à 400° C, 1 000° C et 1 500° C. Ils sont très purs, contiennent moins de quelques ppm d'impuretés minérales et ont une texture ultra-microporeuse.

Les aires spécifiques correspondantes sont portées dans le tableau IV. M. ROQUES et M. BASTICK les ont déterminées (19) par la méthode B.E.T. (15) appliquée à l'adsorption d'anhydride carbonique à - 80° C sur les échantillons dégazés à 400° C pendant 8 heures. Ces auteurs ont montré que la surface ainsi obtenue sur des carbones ultramicroporeux conduit à des valeurs plus significatives qu'avec l'azote.

Tableau IV

Echantillons			Surface spécifique
GFEC 4	-	400° C	335 m ² g ⁻¹
GFEC 4	-	1 000° C	78 m ² g ⁻¹
GFEC 4	-	1 500° C	2,1 m ² g ⁻¹

2.2. - Les cokes de houille

La houille de Faulquemont, point de départ des cokes étudiés est une houille jeune, infusible et riche en oxygène. Les cokes obtenus à partir de cette houille sont très poreux (20).

Les aires B.E.T. sont déduites de l'adsorption de l'azote à - 196° C ou de l'anhydride carbonique à - 80° C sur les échantillons dégazés à 200° C pendant 8 heures (tableau V).

Tableau V

Echantillons		Aire spécifique m ² . g ⁻¹
Coke 500° C	(CO ₂)	230
* Coke 500° C usé à 6,4 %	(CO ₂)	334
* Coke 500° C usé à 40 %	(CO ₂)	431
Coke 700° C	(N ₂)	265
Coke 900° C	(N ₂)	323

* Ces échantillons ont été activés par de l'oxygène à 375° C (21).

Ce travail est donc conduit sur des échantillons très différents. C'est cette diversité qui a guidé notre choix. Les résultats pourront donc présenter un certain caractère de généralité sans qu'il soit nécessaire de multiplier les essais.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

--ooOoo--

Les adsorptions de gaz peuvent être étudiées par volumétrie ou gravimétrie. Nous avons utilisé les deux méthodes.

Les effets thermiques ont été suivis à l'aide d'un microcalorimètre qui a été jumelé à l'appareil volumétrique de façon à obtenir simultanément des renseignements sur les quantités adsorbées et les effets thermiques correspondants. Nous présenterons tout d'abord cet appareillage avec lequel nous avons fait la plupart des essais.

Pour étudier l'influence des temps de contact, de la température et de la pression sur l'adsorption des réactifs utilisés, nous avons construit un dispositif comportant une balance MAC-BAIN.

Les phénomènes observés nous ont permis de préciser la nature des groupements fonctionnels à la surface des noirs. Nous avons comparé les résultats de l'analyse fonctionnelle classique avec les nôtres.

Ensuite, nous avons voulu confirmer la nature des groupements superficiels dont l'existence est envisagée à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

1 - ETUDE SIMULTANEE DE L'ADSORPTION ET DES PHENOMENES THERMIQUES QUI L'ACCOMPAGNENT

1.1. - Adsorption

L'appareil d'adsorption se compose de deux

parties (fig. 3) :

a) l'appareil volumétrique classique,

b) la cellule C contenant l'échantillon qui est
située dans le microcalorimètre.

a) Le vide est réalisé à l'aide d'un dispositif habituel comportant une pompe à palettes, une pompe à diffusion de mercure et des pièges à azote liquide. Les lectures de pression sont effectuées à l'aide d'une jauge MacLeod M_1 ou d'un micromanomètre à membrane MCT Atlas M_2 suivant le domaine de pression. L'appareil comprend également des ballons de stockage des réactifs, une burette B d'injection des gaz et des pièges P_1 et P_2 pour condenser les adsorbats.

b) La cellule d'adsorption C est constituée par une ampoule de silice au fond de laquelle se trouve l'échantillon dispersé dans de la laine de quartz pour faciliter les contacts gaz-solide. Le contact thermique entre le fond de la cellule d'adsorption et la douille d'argent D du microcalorimètre est assuré par de l'huile de silicone.

1.2. - Phénomènes thermiques accompagnant l'adsorption

1.2.1. - Principe du microcalorimètre CALVET

Son principe et son fonctionnement ont été décrits en détail par CALVET et PRAT (22, 23) GRAVELLE (24) et CASTAGNE (25). Il s'agit d'un calorimètre à flux. Le flux de chaleur qui passe de l'enceinte interne A (fig. 4) à l'enceinte externe B est transformé en courant électrique par des thermocouples. L'appareil comporte deux éléments microcalorimétriques dont les piles thermoélectriques de détection sont en opposition : un élément référence et un

un élément où la cellule de mesure est introduite. Les températures de ces deux éléments sont maintenues rigoureusement identiques à chaque instant grâce à la présence de cônes métalliques équirépartiteurs des perturbations thermiques. Ce dispositif permet d'obtenir un zéro expérimental parfaitement stable.

L'adsorption de gaz sur l'échantillon contenu dans la cellule de mesure produit à l'instant t une puissance calorifique W qui est dissipée en majeure partie sous forme d'un flux de chaleur Q . Le reste sert à élever la température de l'enceinte interne A de $d\theta_A$ pendant le temps dt .

Ce flux de chaleur Q est proportionnel à la différence de température $\theta = \theta_A - \theta_B$ entre les enceintes interne A et externe B .

$$Q = p (\theta_A - \theta_B) = p\theta$$

p étant une constante indépendante de la température.

L'autre partie de l'énergie dégagée est égale à $\mu \frac{d\theta}{dt}$ en désignant par μ la capacité calorifique de l'enceinte interne et de son contenu. En supposant que $d\theta = d\theta_A$, c'est-à-dire que la température de l'enceinte externe θ_B est constante, on peut écrire :

$$W = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt} \quad (I)$$

Le dégagement de chaleur dû à l'adsorption produit le passage d'un courant dans les thermocouples qui entourent la cellule de mesure. Le galvanomètre SEFRAM placé dans le circuit de cette pile détectrice donne des dévia-

tions Δ proportionnelles à θ , c'est-à-dire :

$$\Delta = g\theta \quad (\text{II})$$

où g est une constante qui dépend de la sensibilité du galvanomètre.

En tenant compte de (II), l'équation (I) devient :

$$W = p \frac{\Delta}{g} + \frac{u}{g} \frac{d\Delta}{dt} \quad (\text{III})$$

La quantité de chaleur dégagée entre les instants t et t' est donc :

$$q_t^{t'} = \int_t^{t'} W dt = \int_t^{t'} \frac{p}{g} \Delta dt + \int_t^{t'} \frac{u}{g} d\Delta \quad (\text{IV})$$

Examinons à quoi correspondent les termes de cette équation :

$\int_t^{t'} \Delta dt$ est représenté par l'aire S comprise entre la courbe enregistrée à partir des déviations du galvanomètre et l'axe des temps entre les instants t et t' (fig. 5).

$\int_t^{t'} d\Delta$ est égal à la différence $\Delta' - \Delta$ des déviations du galvanomètre entre les instants t et t' .

La relation (IV) peut donc s'écrire :

$$q_t^{t'} = \frac{p}{g} S + \frac{u}{g} (\Delta' - \Delta) \quad (\text{V})$$

Dans cette expression, la capacité calorifique μ de l'enceinte interne est la valeur la plus délicate à déterminer. Mais on peut supprimer le deuxième terme en opérant dans des conditions telles qu'en fin d'essai, le galvanomètre revienne à sa position initiale (fig. 5). Dans ce cas, l'expression (V) se réduit à :

$$q_t^{t'} = \frac{P}{g} S \quad (VI)$$

Il suffit alors de déterminer le rapport $\frac{P}{g}$ par un étalonnage pour relier les quantités de chaleur dégagée aux aires des courbes enregistrées.

1.2.2. - Etalonnage

Le microcalorimètre est étalonné par effet Joule. On fait passer un courant à travers une résistance pendant un temps déterminé.

Il est important que la résistance d'étalonnage soit située dans un milieu analogue à celui des expériences ultérieures. Le montage réalisé est représenté sur la figure 6. La cellule utilisée au cours de l'étalonnage est analogue à celles servant aux mesures.

Un fil de nikrothal isolé de 0,045 mm de diamètre est enroulé sur un croisillon de mica. On a constitué ainsi une résistance de 565 Ω . Ce dispositif est noyé dans une masse de noir de carbone de l'ordre de 1 g, contenue dans une enceinte de silice. Ce tube de silice plonge dans l'huile de silicone remplissant la douille d'argent de l'élément microcalorimétrique pour faciliter les échanges thermiques. La résistance est reliée à l'extérieur par deux fils de cuivre

de 1,2 mm de diamètre dont la résistance est négligeable et qui ne donnent pas lieu à des échanges thermiques susceptibles de perturber les mesures.

Ainsi que nous le verrons plus loin, différents facteurs nous ont conduits à effectuer les mesures calorimétriques à 70° C. A cette température l'étalonnage a permis d'obtenir les valeurs suivantes :

$$\text{sensibilité I} \quad : \quad \frac{P}{g} = 3,152.10^{-6} \text{ cal. mm.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{sensibilité II} \quad : \quad \frac{P}{g} = 1,942.10^{-6} \text{ cal. mm.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{sensibilité III} \quad : \quad \frac{P}{g} = 1,803.10^{-6} \text{ cal. mm.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

1.3. - Conduite d'un essai

La chaleur différentielle d'adsorption est la chaleur dégagée par l'adsorption d'un volume infiniment petit de réactif et ramenée à une mole. Dans ce travail les adsorptions sont effectuées par petits incréments ; la chaleur dégagée au cours des phénomènes est ramenée à la chaleur qu'aurait produit, dans les mêmes conditions, la fixation d'une mole de réactif ; on obtient ainsi une très bonne approximation de la valeur de la chaleur différentielle d'adsorption.

Dans chaque essai l'échantillon, 1 g environ, est dégazé dans la cellule qui peut être isolée et montée soit sur le dispositif de dégazage, soit sur l'appareil volumétrique.

Ensuite, le gaz est introduit par petits incréments dans la cellule de mesure à l'aide d'une burette B. Les quantités correspondantes v sont déterminées par mesure

de pression dans un volume soigneusement calibré. Ce volume est compris entre le robinet T et la jauge MAC LEOD M_1 ou le micromanomètre à membrane M_2 .

Le robinet T de la cellule est alors ouvert, une partie v_a du volume v s'adsorbe sur l'échantillon en dégageant une chaleur q_a . La valeur de la pression résiduelle permet de déduire la quantité de réactif non fixé $v - v_a$, v_a est donc connu.

Lorsque le phénomène thermique a cessé, c'est-à-dire, en général, lorsque la pression résiduelle au-dessus de l'échantillon demeure constante, l'état d'équilibre est atteint.

Afin de déterminer la partie réversiblement adsorbée, on condense le réactif dans le piège P1 si sa température d'ébullition est suffisamment élevée. Lorsque cette condensation est terminée, le gaz est détendu dans le volume calibré ; on en déduit ainsi le volume réversiblement adsorbé v_{ra} et le volume irréversiblement adsorbé $v_{ia} = v_a - v_{ra}$.

A la désorption correspond un phénomène endothermique sur la courbe chaleur-temps (fig. 7). Le pic de désorption est très aplati et la détermination de l'aire correspondante est délicate, aussi préfère-t-on réadsorber l'incrément réversiblement désorbé pour avoir plus de précisions.

On détermine ainsi simultanément pour chaque incrément :

- la quantité totale adsorbée,
 - la quantité réversiblement adsorbée,
 - la quantité irréversiblement fixée,
- et les chaleurs correspondantes, ce qui permet de tracer les isothermes d'adsorption et les courbes de chaleurs différentielles.

2 - ETUDE COMPLEMENTAIRE DE L'ADSORPTION ET DE SA CINETIQUE PAR THERMOGRAVIMETRIE

L'appareil (fig. 8), construit par nous-mêmes, comprend essentiellement une thermobalance avec un autosuiveur, un circuit de vide et un dispositif de stockage et d'injection des gaz.

2.1. - La thermobalance

La thermobalance est constituée par un ressort de silice situé à l'intérieur d'une enceinte thermostatée. L'échantillon dans le tube laboratoire peut être chauffé par un four escamotable.

Un autosuiveur "Sefram-St Gobain", une pompe à circulation et une cellule pour prise d'échantillons en vue d'une analyse chromatographique complètent l'appareil.

L'eau de l'enceinte est thermostatée à mieux de 0,1° C à l'aide d'un ultrathermostat LAUDA car une faible modification de la température entraîne une variation importante de l'allongement (26).

Le principe de l'auto-suiveur "Sefram-St Gobain" est basé sur la poursuite photoélectrique d'un index placé sous le peson. Il comprend essentiellement un chariot mobile portant une source lumineuse et deux cellules photoélectriques. L'index joue le rôle d'écran modifiant le flux lumineux reçu par chacune des cellules. La variation de courant résultant des différences d'éclairement de celles-ci est transmise après amplification à un servomécanisme qui ramène le chariot suiveur à la position d'équilibre. Un potentiomètre linéaire couplé à l'arbre moteur du servomécanisme transforme les déplacements du chariot en variations de ré-

sistances, elles-mêmes traduites en variations de courant directement mesurées par un galvanomètre enregistreur.

La sensibilité de la balance ainsi équipée est de 5.10^{-6} g pour une charge de 450 mg.

Un thermosiphon permet d'homogénéiser la phase gazeuse. Les gaz circulent ainsi dans la thermobalance à une vitesse assez lente pour ne pas perturber les mesures, mais suffisante pour faciliter les échanges gaz-solide par le renouvellement constant du réactif en contact avec l'échantillon.

2.2. - Circuit de vide et dispositif de stockage et d'injection des gaz

Le circuit de vide se compose d'une pompe à palettes, d'une pompe à diffusion de mercure et d'un piège à azote liquide. Les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge MAC LEOD et d'un nanomètre à mercure.

Les gaz sont stockés dans des ballons en pyrex montés sur l'appareil et sont injectés dans la thermobalance par l'intermédiaire d'une burette à gaz thermostatée.

3 - ANALYSE FONCTIONNELLE

Les dosages des fonctions phénoliques et carboxyliques par les méthodes de l'analyse fonctionnelle classique ont été comparés avec les résultats obtenus dans les expériences d'adsorption.

Les modes opératoires des deux méthodes employées sont décrits successivement.

3.1. - Méthode à l'acétate de calcium

Cette méthode a été mise au point par LUEDTKE (27, 28) pour l'étude des oxycelluloses ; elle a été reprise pour dénombrer les fonctions carboxyliques des noirs de carbone (11).

Il s'agit d'une réaction d'échange dont l'équation peut s'écrire :



La méthode consiste donc à doser l'acide acétique libéré au cours de la réaction.

Une masse de l'ordre de quelques grammes de noir est traitée à reflux pendant 24 heures par une solution $\frac{\text{M}}{10}$ d'acétate de calcium dans de l'eau distillée. On titre ensuite l'acidité apparue par une solution de potasse $\frac{\text{N}}{50}$ sur une prise aliquote de la liqueur surnageante. La phénolphthaléine est employée comme indicateur coloré. Il est plus facile de suivre le virage avec une solution acide résultant d'une réaction d'échange que directement avec une suspension de noir de carbone.

Une remarque peut être faite sur cette méthode : un des produits de la réaction est $(\text{ } \text{---} \text{COO})_2\text{Ca}$, il est alors nécessaire que deux fonctions - COOH soient voisines pour que l'échange puisse avoir lieu. Il faut donc que la densité des oxydes de surface soit suffisamment élevée.

Cette méthode d'analyse fonctionnelle a l'avantage sur celle au diazométhane, dont nous allons décrire le mode opé-

ratoire, de nécessiter moins d'opérations.

3.2. - Méthode au diazométhane

Cette méthode d'analyse proposée pour la première fois par STUDEBAKER et collaborateurs (7) consiste à effectuer une méthylation exhaustive des groupements acides et phénoliques à l'aide de diazométhane dissout dans un solvant :



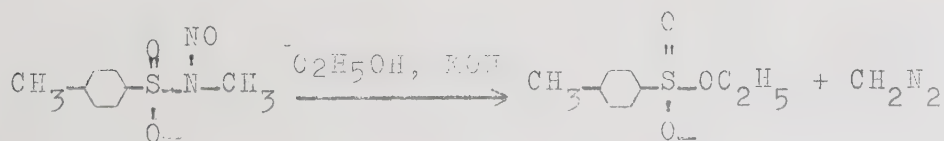
Les esters et les éthers formés sont déterminés directement par la méthode de ZEISEL (29, 30). Ce dosage est repris après une hydrolyse en l'absence de catalyseur à laquelle seuls les éthers résistent.

La méthode comporte donc deux étapes :

- la méthylation des échantillons,
 - le dosage des méthoxyles ,
- avant hydrolyse
après hydrolyse

a) Méthylation des échantillons

Le diazométhane est préparé en continu par décomposition du N - nitroso-paratoluène - sulfométhylamide par la potasse en milieu alcoolique. Le réactif est envoyé dans une dispersion étherée de noir de carbone maintenue sous agitation magnétique à 0° C. Il n'y a ainsi pas de perte de diazométhane car la quantité fabriquée est telle que l'éther de la dispersion est juste saturé.



Nous avons observé qu'une durée de six heures est suffisante pour que la méthylation soit complète.

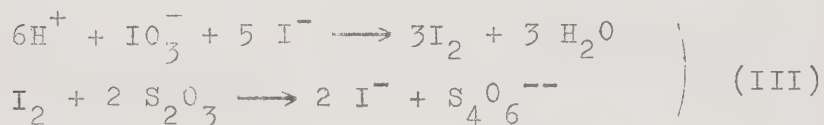
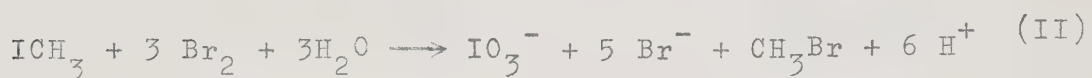
b) Dosage des groupements méthoxyles

Les échantillons méthylés sont divisés en deux parties sur lesquelles on effectue le dosage :

- 1) directement,
- 2) après hydrolyse.

La méthode de ZEISEL consiste à transformer les groupements méthoxyles en iodure de méthyle. Celui-ci est oxydé en iodate qui est dosé à l'aide de thiosulfate en présence d'iodure de potassium.

La suite des réactions est la suivante :



Pour faciliter la réaction I, on ajoute du phénol et du phosphore rouge. L'iodure de méthyle formé est entraîné par un lent courant d'azote et passe à travers un laveur contenant de l'eau et du phosphore rouge pour éliminer les traces d'acide iodhydrique. Cet iodure est finalement absorbé par une solution de brome en milieu tampon acétique où se produit la réaction de l'équation II. Après avoir détruit l'excès de brome par de l'acide formique, on dose l'iodate apparu.

4 - UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE POUR LA CARACTERISATION DE GROUPEMENTS SUPERFICIELS

4.1. - Spectrographe

Le spectrographe utilisé est un appareil à double faisceau BECKMAN IR 7 dont le système dispersif est constitué par un ensemble prisme-réseau. Equipé d'un prisme en chlorure de sodium et d'un réseau à 75 traits, il permet d'explorer la région spectrale s'étendant de 4 000 à 600 cm^{-1} , c'est-à-dire de 2,5 à 15 μ .

Le dispositif fournit directement la valeur du rapport I/I_r en fonction du nombre d'onde des radiations, I et I_r représentant respectivement les intensités transmises par les faisceaux mesure et référence.

Dans nos essais, le rapport I/I_r a toujours une valeur inférieure à 10 %. Nous utilisons donc le dispositif d'extension de l'échelle des transmissions de manière à agrandir le graphique obtenu.

Les paramètres d'enregistrement sont sensiblement constants au cours des essais :

Taux d'amplification (gain)	: 45 %
Temps de réponse (period)	: 8 s
Largeur de fente	: 5 cm^{-1} à 1 000 cm^{-1}
Vitesse d'enregistrement	: 12 cm^{-1}/mn

4.2. - Préparation des échantillons

L'une des difficultés essentielles de l'examen spectroscopique des noirs de carbone provient de leur très faible transparence au rayonnement infrarouge. Il est donc nécessaire que la longueur du parcours des radiations dans

la substance absorbante soit aussi réduite que possible. Par contre, il faut que le faisceau incident rencontre le plus grand nombre possible de groupements superficiels, pour que l'on puisse observer des phénomènes sur les spectres d'absorption. .

Ces impératifs nous ont conduits à opérer soit par réflexions internes et multiples (46), soit en dispersant l'échantillon dans du bromure de potassium en vue d'une étude par transmission.

La préparation des échantillons a été conduite sous azote sec, dans une boîte à gants, afin d'éviter la fixation de molécules d'eau sur les groupements polaires de la surface. Ceci a été nécessaire du fait qu'on étudie les noirs après dégazage et dans des états bien déterminés.

a) Réflexions internes et multiples

La poudre de noir est répartie aussi régulièrement que possible sur chaque face d'une lamelle provenant d'un prisme à réflexion totale. L'échantillon est maintenu dans cette position par deux plaquettes métalliques (fig. 9).

La lemelle utilisée est obtenue à partir d'un prisme en KRS-5 dont le demi-angle au sommet est de 45° ; on réalise environ 25 réflexions internes avec ce dispositif. L'onde incidente pénètre légèrement à l'intérieur du produit carboné et, de ce fait, il y a absorption aux longueurs d'onde où la substance absorbe. Ce dispositif a l'avantage de permettre l'étude du noir seul et l'inconvénient d'absorber beaucoup d'énergie. Cet ensemble est ensuite placé dans une cellule contenant de l'azote et pouvant s'adapter sur le spectrographe employé (fig. 9).

b) Méthode au KBr

Si on veut opérer par transmission, il est nécessaire de pastiller le noir de carbone avec une substance transparente, le bromure de potassium (47). C'est un inconvénient de ne pas opérer sur le noir seul mais l'absorption est légèrement moins importante qu'avec la méthode précédente.

Une quantité connue de noir est mélangée à du bromure de potassium préalablement séché à 150°C pendant 24 heures. Des expériences préliminaires nous ont montré que la concentration de noir dans la pastille ne devait pas excéder 2.10^{-3} en poids.

400 mg de ce mélange sont ensuite placés dans un moule à pastillage analogue à celui utilisé par BAVEREZ (31). En exerçant une pression de 10 t.cm^{-2} pendant quelques minutes, nous obtenons une pastille homogène que l'on peut placer à l'intérieur d'une cellule à fenêtres de chlorure de sodium. Celle-ci est mise en place dans le faisceau de mesure du spectrographe.

CHAPITRE III

GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES NOIRS DE CARBONE

--ooOoo--

Les techniques que nous venons de décrire nous ont permis d'étudier directement l'adsorption d'un réactif, de suivre l'avancement de la réaction, d'obtenir des renseignements sur les produits formés et les interactions de la surface avec les réactifs.

Comme nous l'avons déjà signalé, les méthodes présentées dans la littérature pour étudier les composés superficiels des noirs de carbone font intervenir des dispersions dans un liquide ou un solide. Quelquefois, le réactif et l'échantillon sont seuls en présence (32, 35) mais on emploie des dispersions pour examiner le produit de la réaction.

Nous avons tout d'abord conduit ce travail sur des noirs non poreux avec lesquels on est à l'abri des perturbations dues à la diffusion ; par ailleurs, leurs composés superficiels ont donné lieu à un certain nombre de travaux et sont relativement mieux connus que ceux d'autres carbones.

Les réactifs choisis ont été l'ammoniac, l'anhydride sulfureux et l'isooctane, compte tenu des caractères acides, basiques et quinoniques que différents auteurs ont attribués aux composés superficiels des noirs.

1 - DEGAZAGES

Des essais préliminaires ont conduit à opérer à 70° C

température à laquelle l'ammoniac, en particulier, se fixe rapidement sans qu'il y ait de réactions secondaires.

Les adsorptions sont nécessairement précédées de dégazages dont les conditions, en particulier la température, sont importantes. L'étude de cette influence apporte des indications sur la stabilité des groupements fonctionnels.

Les températures de dégazage 150, 350, 600 et 950° C ont été choisies à partir des résultats précédemment indiqués (chap. I, fig. 2) sur l'étude du dégazage et complétés par les observations faites à l'aide de la thermobalance MAC-BAIN.

La plus grande partie de l'eau présente à la surface des échantillons est éliminée avant 150° C tandis que les composés qui conduisent à la formation d'anhydride carbonique ou d'oxyde de carbone sont encore présents.

A 350° C, le tiers du gaz carbonique susceptible de se dégager est déjà parti alors que les groupements donnant naissance à l'oxyde de carbone ne sont pas encore modifiés.

La température de 600° C correspond sensiblement à la fin du dégagement de dioxyde de carbone et aux deux tiers de celui du monoxyde, alors qu'à 950° C, le départ de matières volatiles ne devient plus sensible avec notre méthode de détection.

2 - ADSORPTION DE L'AMMONIAC

L'adsorption de l'ammoniac, molécule polaire de 1,44 debyes, à caractère basique a été peu étudiée sur des surfaces carbonées.

ANDERSON et EMMETT (36), puis BEEBE et collaborateurs (37, 38), étudiant les isothermes et les chaleurs d'adsorption de l'ammoniac à -79°C sur des noirs, émettent l'hypothèse que l'adsorbat est retenu sur la surface carbonée par des liaisons chimiques plutôt que par adsorption physique de molécules polaires sur une surface polaire. A la suite d'essais à $-36,3^{\circ}\text{C}$, VOSKRESSENSKII (39, 40) est conduit à la même conclusion.

Au cours de leurs investigations sur la chimie des surfaces carbonées, HOFMAN et OHLEICH (34) examinent les modifications causées par l'ammoniac entre 110 et 440°C , sur la neutralisation des échantillons par des bases liquides. Les auteurs concluent à la formation de fonctions amides à 110°C avec l'ammoniac, tout en admettant que leurs résultats ne peuvent pas conduire à établir définitivement la nature des fonctions azotées de la surface. STUDEBAKER (35) observe la formation de groupements nitriles lors de la réaction carbone-ammoniac à 600°C . BOEHM et collaborateurs (32, 33) utilisent l'ammoniac gazeux ou en solution afin de noter les perturbations produites sur la neutralisation des échantillons par des bases de forces différentes. La quantité d'ammoniac consommé dans ces expériences est du même ordre de grandeur que le nombre de fonctions carboxyliques des substances étudiées.

Nous examinerons successivement l'adsorption de l'ammoniac sur le sphéron 6, le sterling SO et le graphon.

2.1. - Le sphéron 6

2.1.1. - Résultats des expériences d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sur les échantillons dégazés à 150 et 350°C sont presque confondues (fig. 10)

alors que les quantités adsorbées sur les produits 600 et 950° C sont notablement plus faibles. Il apparaît donc que si des composés sont responsables de l'adsorption de l'ammoniac, ils ne sont presque pas modifiés par un chauffage à 350° C alors qu'ils disparaissent progressivement aux températures supérieures pour être pratiquement détruits en totalité à 950° C.

Les courbes représentant les variations des chaleurs différentielles en fonction du nombre de moles d'ammoniac adsorbées sont portées sur la figure 11. Les valeurs initiales sont importantes, de l'ordre de 25 kcal.mole⁻¹.

Les chaleurs différentielles d'adsorption sur les échantillons degazés à basse et à haute température sont très différentes. Pour les premiers, la décroissance des courbes est lente et il faut environ $0,70.10^{-6}$ moles.m⁻² adsorbées pour atteindre un palier horizontal de 10 - 11 kcal.mole⁻¹, chaleur généralement admise pour la physisorption de l'ammoniac alors que pour le sphéron porté à 950° C, une adsorption inférieure à $0,1.10^{-6}$ mole.m⁻² suffit pour que la chaleur différentielle devienne inférieure à 11 kcal.mole⁻¹. Seuls quelques sites très réactifs subsistent donc sur le noir chauffé sous vide à 950° C, mais ils sont vite saturés comme le montre la décroissance rapide de la courbe de chaleur correspondante.

La désorption a permis de constater qu'une partie de l'ammoniac s'adsorbe irréversiblement sur le sphéron 6. Nous adopterons le mot "irréversible" pour désigner la quantité de gaz qui ne se désorbe pas à la température de l'expérience.

La quantité de gaz adsorbé irréversiblement est dé-

terminée par différence entre la quantité totale adsorbée et la partie qui se désorbe par piégeage dans l'azote liquide, cette dernière valeur représentant le nombre de moles réversiblement adsorbées. La désorption de cette dernière partie donne naissance à un pic endothermique sur l'enregistrement du microcalorimètre. On peut déterminer la surface de ce pic pour obtenir la chaleur de cette désorption, mais cette opération est délicate car le temps de désorption est toujours très long. Il est préférable de réadsorber l'incrément désorbé et de mesurer la chaleur de réadsorption. De cette manière, on parvient à calculer la chaleur différentielle de désorption, ce qui permet de connaître celle de l'adsorption réversible, et par suite celle de l'adsorption irréversible.

Les résultats de ces mesures peuvent être présentés de façon commode (41). Sur la figure 12, nous avons porté séparément les courbes de chaleurs différentielles et les isothermes correspondant à la chimisorption (a), à la physisorption (b) et à l'adsorption totale (c) pour l'échantillon de sphéron 6 dégazé à 150° C.

Lorsqu'il y a chimisorption, l'allure des courbes est la même quel que soit l'échantillon étudié. Pour les faibles pressions, la chimisorption prédomine ; cependant, il y a toujours une certaine quantité d'ammoniac qui est fixée réversiblement. Quand la pression augmente, la proportion du gaz physisorbé croît et vers 4 à 5 torrs, tous les sites d'adsorption irréversible sont pratiquement saturés. Au-delà, l'adsorption est totalement réversible.

L'ensemble des essais effectués nous a permis de préciser le nombre de moles d'ammoniac irréversiblement adsorbées sur différents échantillons de sphéron 6 (la valeur portée en exposant indique la température de déga-

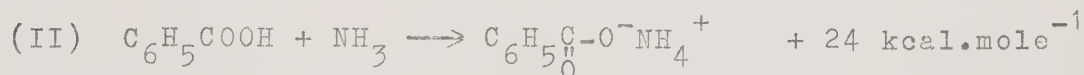
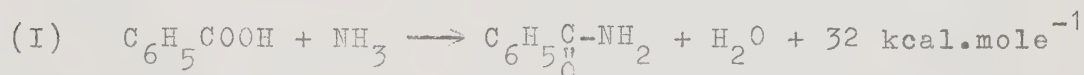
zage) :

$$n_{ia}^{150} = 0,36 \pm 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mole. m}^{-2}$$

$$n_{ia}^{350} = 0,29 \pm 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$$

La chaleur différentielle de chimisorption (fig. 12) est toujours comprise entre 25 et 20 kcal.mole⁻¹.

Afin d'essayer de préciser la nature de la fixation irréversible de l'ammoniac sur le sphéron 6, nous avons comparé ces valeurs avec les chaleurs de réaction de l'ammoniac sur l'acide benzoïque pour donner des sels d'ammonium ou des amides :



On peut donc supposer, compte tenu de l'environnement, que la fixation irréversible de l'ammoniac correspond à la formation de sels d'ammonium si cette chimisorption a lieu sur des groupements carboxyliques.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons eu recours à d'autres techniques ainsi que nous l'avons signalé précédemment : analyse fonctionnelle, thermogravimétrie, spectrométrie infrarouge.

2.1.2. - Comparaison de la quantité d'ammoniac adsorbé avec les résultats de l'analyse fonctionnelle organique

Nous avons employé l'analyse fonctionnelle organique

de manière à comparer les résultats précédents avec ceux d'une méthode fréquemment utilisée (7, 8, 9, 11, 42) dans l'étude des composés superficiels des noirs de carbone.

Les résultats de ces mesures sont portés dans le tableau VI.

Tableau VI

	:	:	:	:
	:	*150	:	150
Méthode employée:	n	:	n	:
	:	COOH	:	OH
	:	$\cdot 2$	:	$\cdot 2$
	:	μ mole . m	:	μ mole . m
	:	:	:	:
Acétate de	:	0,35	:	0,45
calcium	:	:	:	-
	:	:	:	0,40
	:	:	:	:
Diazométhane	:	0,35	:	0,45
	:	0,18	:	0,22
	:	0,40	:	0,20
	:	:	:	:

* L'exposant indique la température de dégazage et l'indice la fonction déterminée.

Les chiffres donnés par l'analyse fonctionnelle sont bien moins précis que ceux provenant des expériences calorimétriques, et même, pour l'échantillon dégazé à 350° C, les résultats des essais ci-dessus ne fournissent qu'un ordre de grandeur.

En général, ces méthodes d'analyse organique sont employées sur des échantillons qui ont subi une oxydation préalable et qui contiennent donc un nombre beaucoup plus élevé de fonctions superficielles.

Cependant, on constate que la quantité d'ammoniac fixé irréversiblement sur l'échantillon de noir est en accord avec le nombre de groupements carboxyliques évalués

par l'analyse fonctionnelle. Il semble donc que les sites d'adsorption irréversible correspondent aux fonctions - COOH de la surface.

2.1.3. - Etude thermogravimétrique de l'adsorption de l'ammoniac sur le sphéron 6

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la chimisorption afin de préciser l'influence de différents facteurs : temps, température, pression sur la réaction chimique qui se déroule à la surface du noir.

L'emploi d'une thermobalance était nécessaire pour ces essais car le dispositif précédemment utilisé ne nous permettait pas d'effectuer une étude cinétique ; il y a en effet un retard entre le dégagement de chaleur et son enregistrement à cause de la constante de temps du calorimètre.

Pour mettre en évidence la chimisorption, on opère de la manière suivante : à une température donnée, on injecte un certain volume de gaz qui correspond à une pression d'équilibre P. L'adsorption étant terminée, on n'observe plus de gain de poids, on pompe sur l'échantillon, ce qui provoque la désorption du gaz réversiblement adsorbé, le volume restant sur le noir est considéré comme chimisorbé. Cela conduit à un enregistrement analogue à celui de la figure 13.

Nous examinerons successivement l'influence de la pression, du temps et de la température sur l'adsorption irréversible.

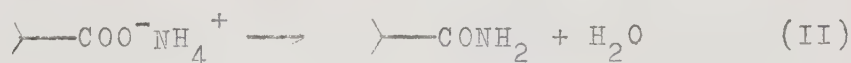
Si on fixe un temps d'adsorption de 20 minutes et une température de 70° C, on constate que la quantité chimisorbée augmente avec la pression jusqu'à 9 torrs

environ (fig. 14), puis reste constante.

Sous une pression de 4 torrs et à une température de 70° C, il faut prolonger le temps de contact jusqu'à 30 minutes pour que l'adsorption irréversible soit totale ; on atteint alors la même valeur que précédemment.

Si on se fixe un temps de 30 minutes et une pression de 4 torrs, la cinétique de l'adsorption est telle que la chimisorption ne peut pas être complète avant 70 - 80° C. Au-dessus de 80° C, on assiste à une décomposition très lente du produit initialement formé. Il y a élimination de vapeur d'eau ; la décomposition augmente avec la température, puis devient totale, ce qui se traduit globalement par une perte de masse à la thermobalance.

D'après les résultats obtenus jusqu'ici, les deux réactions qui se déroulent à la surface du sphéron 6 correspondent aux stoechiométries suivantes :



L'eau formée au cours de la réaction II a été détectée selon une méthode mise au point au laboratoire (43). Un échantillon du gaz de balayage de la thermobalance ou du microcalorimètre est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La prise d'essai contenue dans du méthanol est envoyée sur une colonne remplie d'un mélange de téflon et de carbowax montée sur un chromatographe PERKIN-ELMER. Cet appareil est équipé d'un détecteur à thermistances et d'un enregistreur SEFRAM BGVAM.

D'après les résultats des essais thermogravimétri-

ques, il ressort que la réaction I se produit seule aux basses températures et qu'au-dessus de 80° C la décomposition II commence.

La comparaison des spectres infrarouges avant et après action de l'ammoniac est susceptible de confirmer la formation de ces sels d'ammonium.

2.1.4. - Spectrométrie infrarouge

Depuis les premières investigations de CANNON et SUTHERLAND (44), nombreux sont les auteurs (11) qui ont étudié des noirs de carbone ou des charbons par spectrométrie infrarouge. Les difficultés sont causées par le coefficient d'extinction très élevé des produits carbonés, proche de celui d'un métal.

L'étude des groupements superficiels par spectrométrie infrarouge a déjà été conduite au laboratoire sur des gels de silice par BAVEREZ (31), nous avons donc pu bénéficier de l'expérience acquise.

Quand on prend un échantillon de sphéron 6 dans son état initial comme pour les expériences de calorimétrie, malgré toutes les précautions, on n'observe aucune bande d'absorption provenant du noir sur les spectres obtenus par réflexion ou transmission. Le produit étudié par spectrométrie infrarouge a donc subi une oxydation de 16 heures par l'air aux environs de 400° C. Une partie de l'échantillon est ensuite portée sous vide à 150° C, puis mise au contact du gaz ammoniac pendant plusieurs heures à 70° C.

Les expériences ont dû être reproduites de nombreuses fois et les spectres représentés sont la moyenné de toutes nos observations.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes, réflexions internes et multiples et transmission seront présentées séparément.

a) Essais par réflexions internes et multiples

Nous avons porté sur la figure 15 les spectres provenant des réflexions à partir de la lamelle seule (trait mixte) de l'échantillon oxydé (trait plein) et du noir ammonié après oxydation (pointillés).

On peut déceler sur les deux derniers l'apparition de quelques bandes peu visibles qui peuvent être attribuées aux composés de surface (tableau VII).

Tableau VII
(cm^{-1})

Prisme seul	:1 130:	-	: - :	-	:2 330:	2 335:	-	: - :
Noir oxydé	:1 130:	:1 250	:1 460:	:1 630:	:2 330:	:2 335:	:2 950:	-
	:	:(très	:	:	:	:	:	:
	:	:faible):	:	:	:	:	:	:
Noir ammonié	:1 130:	:1 250	:1 460:	:1 630:	:2 330:	:2 335:	:2 805:	:3 050
	:	:	:	:	:	:	:	:

On retrouve dans les trois spectres des bandes qui peuvent être attribuées soit à la cellule de réflexion ($1\ 130\ \text{cm}^{-1}$), soit à l'atmosphère du spectromètre ($2\ 330$ et $2\ 335\ \text{cm}^{-1}$: vibrations fondamentales de la valence antisymétrique des molécules d'anhydride carbonique).

Les absorptions communes aux deux essais avec l'échantillon de noir sont les suivantes : $1\ 250$, $1\ 460$, $1\ 630$ et $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$.

Les bandes à $1\,460\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux groupements méthyles et méthylènes de la surface carbonée (44, 45).

La fréquence $1\,250\text{ cm}^{-1}$, déjà signalée par DONNET (6), provient certainement de la vibration de déformation des groupements hydroxyles des $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C-OH} \end{array}$.

La présence de noyaux aromatiques et de diènes est indiquée par la bande $1\,630\text{ cm}^{-1}$ (44, 45).

Les C-H alliphatiques ou aromatiques (6, 48) absorbent aux environs de $2\,950\text{ cm}^{-1}$. La bande à $2\,805\text{ cm}^{-1}$ peut être due à un déplacement de la précédente.

Essayons d'interpréter l'absorption de la fréquence $3\,050\text{ cm}^{-1}$ uniquement par l'échantillon ammonié.

De nombreux auteurs (49 à 53) ont identifié des ions NH_4^+ sur des catalyseurs de silice-alumine par la présence de bandes d'absorption vers $1\,430\text{ cm}^{-1}$ et $3\,000 - 3\,200\text{ cm}^{-1}$. On peut donc considérer que l'apparition d'une bande à $3\,050\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du noir ammonié peut être due à des sels d'ammonium de la surface, mais on n'observe pas de nouvelle bande d'absorption à $1\,430\text{ cm}^{-1}$.

Ces observations ne sont pas suffisantes pour conclure ; nous avons donc examiné l'allure des spectres obtenus par transmission.

b) Essais par transmission

La figure 16 représente les spectres provenant de l'étude par transmission : KBr pur (trait mixte), noir oxydé et KBr (trait plein), noir oxydé puis ammonié et

KBr (pointillés).

On a porté dans le tableau VIII les bandes observées sur ces spectres.

Tableau VIII

Bandes observées par transmission (cm^{-1})

KBr seul	:1 026:	:1 410:	:1 470:	:	:	:2 340:	:2 880 - 2 950	

Noir oxydé + KBr	:1 026:	:1 265:	:1 410:	:1 470:	:1 605:	:1 765:	:2 340:	:2 880 - 2 950

Noir ammonié + KBr	:1 026:	:1 265:	:1 410:	:1 470:	:1 605:	:1 745:	:2 340:	:2 880 - 2 950

Les bandes communes aux trois spectres sont dues soit à l'atmosphère du spectromètre (doublet à $2\ 340\ \text{cm}^{-1}$), soit aux impuretés présentes dans le bromure de potassium dit "spectroscopiquement pur", soit encore aux matières organiques présentes sur les fenêtres de la cellule ($2\ 880 - 2\ 950\ \text{cm}^{-1}$).

Les fréquences $1\ 265$, $1\ 605$, $1\ 765 - 1\ 745\ \text{cm}^{-1}$ sont communes aux deux échantillons de noir de carbone.

La première doit correspondre à la bande $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ observée par réflexions internes et multiples, donc à la vibration de déformation des groupements hydroxyyles des -C-OH comme nous l'avons signalé précédemment.

Les absorptions importantes à $1\ 605$ et $1\ 745 - 1\ 765\ \text{cm}^{-1}$ sont dues respectivement aux cycles aromatiques et aux diè-

nes ainsi qu'à la vibration de déformation des carboxyles des groupements carboxyliques (54).

Les différences entre les deux spectres de noir portent essentiellement sur les bandes $1\ 410$ et $1\ 470\text{ cm}^{-1}$. La comparaison du spectre du noir ammonié à celui du noir oxydé appelle plusieurs remarques :

- les valeurs des intensités des bandes $1\ 410$ et $1\ 470\text{ cm}^{-1}$ sont inversées par rapport au spectre du noir oxydé : l'absorption à $1\ 410\text{ cm}^{-1}$ devient la plus intense.

- la bande $1\ 765\text{ cm}^{-1}$ s'est déplacée de 20 cm^{-1} environ vers les basses longueurs d'ondes et son intensité est réduite par rapport à la bande $1\ 605\text{ cm}^{-1}$ (tableau IX).

Tableau IX

Rapport d'intensité des bandes $1\ 765$ et $1\ 605\text{ cm}^{-1}$

Ro	:	0,44	:	0,43	:	0,43	:	0,42	:	0,44

Ra	:	0,30	:	0,29	:	0,31	:	0,29	:	0,30

$$R = \frac{\text{Surface bande } 1\ 765\text{ cm}^{-1}}{\text{Surface bande } 1\ 605\text{ cm}^{-1}}$$

Ro : noir oxydé

Ra : noir ammonié.

Essayons d'interpréter ces phénomènes.

D'après LECOMTE (55), la formation d'un sel d'acide carboxylique se traduit sur un spectre infrarouge par la

disparition de la bande de déformation de $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$ dans les -COOH ($1\ 765\ \text{cm}^{-1}$) et par l'apparition de fréquences absorbées dans les domaines $1\ 610 - 1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 410 - 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$. Ces nouvelles bandes proviennent des vibrations symétriques et antisymétriques du groupement $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}^-$; les deux oxygènes présents peuvent en effet entrer en résonnance après ionisation :



Mais STIMSON (56) a indiqué que les bandes provenant des -COOH ne disparaissent qu'en partie lorsqu'il y a formation de sels d'ammonium bien que l'on note la présence des fréquences d'absorption de -COO^- sur les spectres.

La diminution de l'intensité de la bande $1\ 765\ \text{cm}^{-1}$, son léger déplacement et le renforcement de l'absorption à la fréquence $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ peuvent donc être interprétés de deux manières différentes :

- ces modifications du spectre après le traitement du noir de carbone par l'ammoniac sont dues à la formation de groupements -COO^- sur la surface en tenant compte de la remarque de STIMSON, mais on n'observe pas l'apparition de nouvelle bande dans le domaine $1\ 610 - 1\ 550\ \text{cm}^{-1}$.
- il y a effectivement salification des -COOH (léger déplacement et diminution de l'intensité de la bande $1\ 765\ \text{cm}^{-1}$), mais les bandes provenant des -COO^- ne sont pas assez intenses pour apparaître. L'augmentation de l'intensité de la bande $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ proviendrait alors de la formation d'ions NH_4^+

sans qu'il soit possible de détecter ici l'autre bande caractéristique vers $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ observée par réflexions internes et multiples.

Ces deux interprétations et celle provenant des résultats obtenus par réflexions internes et multiples sont en accord avec les conclusions précédentes : l'ammoniac réagit sur les fonctions carboxyliques de la surface du sphéron 6 en donnant le sel d'ammonium de ces acides, ce qui peut expliquer à la fois la présence de $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}^-$ et de NH_4^+ sur les échantillons étudiés.

2.2. - Le sterling S0

Le sterling S0 est un noir au four dont la suspension dans l'eau présente un pH alcalin comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I.

La figure 17 représente les isothermes d'adsorption de l'ammoniac.

L'adsorption est beaucoup moins importante que pour le sphéron 6, environ dix fois plus faible.

Pour les échantillons dégazés à 350, 600, 950° C, les courbes diffèrent relativement peu entre elles, mais le noir porté sous vide à 150° C adsorbe moins d'ammoniac. L'augmentation de la température de dégazage provoque donc un accroissement de la quantité d'ammoniac fixé sous une pression donnée.

Ce phénomène pourrait être lié aux impuretés minérales dont les modifications au cours du chauffage favoriseraient la fixation de l'ammoniac. Nous rappelons ci-dessous les résultats de l'analyse par ionisation de flam-

me décrite dans le chapitre I :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Na} : 0,09.10^{-8} & \text{atome gramme.m}^{-2} & \\
 \text{K} : 0,06.10^{-8} & \text{atome gramme.m}^{-2} & \\
 \text{Ca} : 0,13.10^{-8} & \text{atome gramme.m}^{-2} & \\
 \hline
 & 0,28.10^{-8} \text{ atome gramme.m}^{-2} & = 0,003.10^{-6} \text{ atome gramme.m}^{-2}.
 \end{array}$$

Sous une pression de 3 torrs, la différence des quantités d'ammoniac fixé entre les échantillons dégazés à 150 et 950° C est de l'ordre de $0,05.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ (fig. 17). Le total des sels minéraux déterminés est de $0,003.10^{-6} \text{ atome gramme.m}^{-2}$, ce qui représente moins du dixième de l'augmentation du volume adsorbé en élevant la température de dégazage. La seule présence de sels sur la surface ne peut pas expliquer le phénomène observé.

On est donc conduit à supposer que les groupements superficiels qui confèrent un caractère basique au sterling SO disparaissent progressivement au cours du chauffage et que l'ammoniac peut alors s'adsorber plus facilement sur la surface.

Les courbes représentant les variations des chaleurs différentielles d'adsorption de l'ammoniac (fig. 18) comportent des valeurs initiales importantes, 15 à 20 kcal.mole⁻¹, mais peu de sites permettent d'obtenir des chaleurs différentielles supérieures à 11 kcal.mole⁻¹, limite supérieure de la chaleur brute d'adsorption physique de l'ammoniac (droite horizontale). Cette valeur a été déterminée au cours des ré-adsorptions de gaz désorbé par condensation. Elle correspond sensiblement aux valeurs données par HAYWARD et TRAPNELL (57).

A titre de comparaison, nous avons porté également sur la figure 18, la courbe correspondant au sphéron 6

dégazé à 950° C. On constate qu'elle coupe la ligne horizontale de la chaleur d'adsorption physique au même point que la courbe la plus énergétique provenant du sterling SO. Il serait peut-être imprudent d'en déduire de nombreuses conclusions car ce peut être une simple coïncidence. On peut tout de même conclure que le sterling SO est moins réactif que le sphéron 6 vis-à-vis de l'ammoniac et qu'il semble que les sites d'adsorption soient du même ordre sur les échantillons de sphéron 6 et de sterling SO dégazés à 950° C.

De ces observations, il résulte que l'adsorption de l'ammoniac sur le sterling SO est totalement réversible. La chaleur différentielle d'adsorption diminue cependant lorsque le taux de recouvrement augmente. Cette décroissance de la chaleur d'adsorption physique est un fait expérimental fréquemment observé (58) lorsque les solides présentent des hétérogénéités superficielles.

Le fait qu'il n'y ait pas d'adsorption irréversible de NH_3 sur le sterling SO est en accord avec l'hypothèse précédente puisque NH_3 doit se chimisorber sur des $-\text{COOH}$, or ce noir présente un caractère basique.

2.3. - Le graphon

Le graphon est un noir de carbone sphéron 6 porté à 2 700° C. Il présente une structure organisée voisine de celle du graphite (17).

Comme sur le sterling SO, l'adsorption de l'ammoniac est totalement réversible quelle que soit la température de dégazage de l'échantillon. La quantité d'ammoniac adsorbé est très faible, encore plus que pour le sterling SO.

Le tracé des isothermes d'adsorption de l'ammoniac

sur le graphon (fig. 19) permet de constater que les quantités fixées diminuent légèrement lorsque la température de dégazage augmente. Ce phénomène a lieu dans le même sens pour le sphéron 6, mais en sens inverse pour le sterling SO.

La courbe correspondant au sphéron 6 chauffé sous vide à 950° C a été portée sur le même graphique à titre de comparaison.

Les chaleurs de fixation de l'ammoniac sur le graphon sont faibles (fig. 20). Les valeurs initiales sont de 10 kcal.mole⁻¹ pour le noir dégazé à 150° C et de 4 kcal.mole⁻¹ pour le noir porté à 950° C, valeur voisine de la chaleur de condensation de l'ammoniac dans nos conditions expérimentales. La surface du graphon chauffé sous vide à 950° C est très homogène puisque la chaleur différentielle d'adsorption ne varie pratiquement pas lorsque le taux de recouvrement augmente. Ces observations sont en accord avec celles d'autres auteurs (38, 59). L'échantillon dégazé à 150° C comporte quelques sites plus énergétiques formés au cours du séjour du produit carboné à l'atmosphère. Ce résultat montre qu'une substance graphitisée peut subir une oxydation très lente à la température ambiante. Les composés formés ne résistent pas à un chauffage à 950° C, et ne sont pas des acides carboxyliques.

2.4. - Différences de comportement de l'ammoniac sur les noirs étudiés

L'ammoniac s'adsorbe réversiblement sur le sterling SO, le graphon, le sphéron 6 et irréversiblement sur ce dernier.

On peut comparer les quantités de gaz fixé sous une

pression donnée sur chaque échantillon dégazé aux mêmes températures. La figure 21 représente les variations du taux de recouvrement en ammoniac de la surface des noirs en fonction de la température de dégazage. Le taux de recouvrement est calculé en faisant le rapport entre la surface occupée par l'ammoniac et la surface spécifique de l'échantillon. L'aire de la molécule NH_3 est prise égale à $15,1 \text{ \AA}^2$ comme l'a calculée J. BASTICK (60).

Le sphéron 6 est l'échantillon, qui aux basses températures de dégazage, fixe le plus d'ammoniac. Simultanément, on peut remarquer que c'est aussi le noir qui libère le plus de matières volatiles.

Il est alors intéressant d'essayer de relier les dégagements de CO_2 et de CO à la diminution du volume d'ammoniac adsorbé.

Nous avons vu au chapitre I (fig. 2) que les oxydes détruits avec formation d'anhydride carbonique ont disparu en partie à 350°C et à peu près en totalité à 600°C . Les composés qui subsistent sur l'échantillon à 600°C sont éliminés sous forme d'oxyde de carbone. On peut considérer en effet, que la conversion du CO_2 en CO est faible aux températures envisagées (18).

La légère diminution du taux de recouvrement total en ammoniac après dégazage entre 150 et 350°C , la disparition de la chimisorption et la chute brutale de l'adsorption réversible après dégazage à 600°C -tout en restant voisin de 4 %- conduisent à penser que le gaz réactif se fixe à la fois sur des groupements qui sont éliminés sous forme d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. En effet, l'ammoniac s'adsorbe encore sur le noir préalable-

ment porté sous vide à 600° C alors qu'il n'y a pratiquement plus de composés dont l'élimination conduit à la formation de CO₂.

Sur la figure 22, nous avons porté les chaleurs différentielles de désorption de l'ammoniac pour les échantillons de sphéron 6 dégazés à 150, 350, 600 et 950° C. Pour les trois premiers, les chaleurs de désorption restent voisines de 10 kcal.mole⁻¹ alors que pour le noir chauffé à 950° C, les valeurs trouvées sont de l'ordre de 5 kcal.mole⁻¹. L'adsorption réversible est donc due à des composés équivalents sur les noirs portés à 150, 350 et 600° C. Il ne subsiste plus que les groupements qui conduisent à la formation d'oxyde de carbone sur le sphéron 6 600° C ; ce sont donc eux qui sont responsables, du moins en partie, de la fixation réversible de l'ammoniac. On peut faire des remarques analogues sur la figure 23, représentant les variations des chaleurs différentielles de désorption de l'ammoniac sur le sterling SO.

L'augmentation de la température de dégazage du sterling SO provoque une très légère augmentation de la quantité de gaz adsorbé (fig. 21). On est amené à considérer que la physisorption de l'ammoniac a lieu également sur des défauts de surface laissés par l'élimination de composés superficiels au cours des dégazages.

Après dégazage à 950° C, les taux de recouvrement en réactif du sphéron 6 et du sterling SO sont du même ordre de grandeur ; cela correspond certainement aux défauts de structure qui ont la même densité superficielle sur les deux noirs, d'après ce résultat, et qui sont plus abondants que sur le graphon. On observe donc une certaine corrélation entre les variations de l'adsorption réversible de

l'ammoniac en fonction de la température de dégazage et l'élimination des matières volatiles au cours de la pyrolyse.

Une comparaison analogue avec l'adsorption irréversible montre que celle-ci peut être reliée en partie au dégagement de l'anhydride carbonique à basse température.

2.5. - Conclusions

Les chaleurs d'adsorption de l'ammoniac sur les échantillons étudiés se répartissent donc autour de trois valeurs nettement distinctes : 25, 10, 5 kcal.mole⁻¹. Ces observations nous ont conduits à penser que l'on pouvait distinguer trois modes de fixation de l'ammoniac :

- une réaction chimique irréversible qui peut être une neutralisation de groupements acides superficiels par l'ammoniac. La chaleur de cette neutralisation qui dépend évidemment de l'environnement est voisine de celle de la neutralisation de l'acide benzoïque par l'ammoniac : 24 kcal.mole⁻¹. Ces sites sont également ceux qui donnent naissance à l'anhydride carbonique au cours des dégazages.
- une fixation par liaison hydrogène, éventuellement sur des hydroxyles superficiels, ce qui est en accord avec les chaleurs trouvées au cours des expériences.
- une condensation sur les défauts de la surface du carbone qui correspond à une chaleur de 4 - 5 kcal.mole⁻¹, valeur voisine de la chaleur de liquéfaction de l'ammoniac dans les conditions expérimentales.

3 - ADSORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

Parallèlement aux essais avec l'ammoniac qui nous ont renseignés sur les groupements acides, il paraissait intéressant d'entreprendre l'adsorption d'un gaz à caractère acide afin d'atteindre les groupements basiques.

Les groupements fonctionnels à caractère basique des noirs de carbone ont été peu étudiés bien que leur mise en évidence soit aussi ancienne que celle des composés acides (1). GARTEN et WEISS (61, 62) considèrent qu'il s'agit de groupements de type chromène qui sont des bases faibles :



Ces auteurs ont également envisagé l'existence sur la surface de radicaux libres qui pourraient être responsables de la neutralisation apparente d'un acide en donnant un ion carbonium. RIVIN (63) confirme l'existence de sites cationiques sur les noirs de carbone ; ses résultats tendent à prouver que les charges positives sont dûes à la présence d'oxygène combiné sur la surface.

Ces composés basiques demeurent encore très mal connus (64). Nous avons donc poursuivi notre travail par l'étude de l'adsorption de l'anhydride sulfureux, gaz acide, qui pouvait être mise en parallèle avec celle de l'ammoniac.

BEEBE et DELL (37) ont déterminé les isothermes et les chaleurs d'adsorption à 0° C de l'anhydride sulfureux sur des surfaces carbonées. Ils ont montré que l'augmenta-

tion de la température de dégazage des échantillons diminue la quantité de gaz adsorbé, les chaleurs dégagées et modifie la forme des isothermes.

D'autres auteurs (65, 66) ont étudié l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux par le charbon actif en vue de son application à la récupération du gaz sulfureux dans les fumées de certaines usines.

Nous avons donc étudié l'adsorption de l'anhydride sulfureux sur les mêmes échantillons que l'adsorption de l'ammoniac.

3.1. - Le sphéron 6

L'adsorption de l'anhydride sulfureux sur le sphéron 6 est toujours totalement réversible ; il n'y a pas de chimisorption comme avec l'ammoniac.

La figure 24 représente les isothermes d'adsorption de SO_2 sur des échantillons de sphéron 6 dégazés à 150, 350, 600 et 950° C.

Les quantités d'anhydride sulfureux et d'ammoniac réversiblement fixées sous 3 torrs sur le sphéron 6 dégazé à 150° C sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 & \dots\dots\dots 1,09.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2} \\ \text{SO}_2 & \dots\dots\dots 1,58.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}. \end{array}$$

Compte tenu des pressions de vapeur saturante des deux gaz à 70° C (32,6 atm. pour NH_3 - 14,4 atm. pour SO_2), pour une même pression relative (correspondant à une pression d'ammoniac de 3 torrs et de 1,32 torrs pour SO_2), on a :

$$\text{NH}_3 \dots\dots\dots 1,09.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$$

$$\text{SO}_2 \dots\dots\dots 1,20.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}.$$

Le chauffage sous vide à 350° C n'apporte aucune modification au volume d'anhydride sulfureux fixé sur le noir dégazé à 150° C. Il semble donc que l'anhydride sulfureux, probablement à cause de la polarité de sa molécule, s'adsorbe sur des groupements qui disparaissent au-dessus de 350° C.

Les courbes représentant les variations des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction de la quantité fixée sont portées sur la figure 25. Bien que le phénomène soit réversible dans tous les cas, les chaleurs différentielles initiales sont élevées : elles varient de 20 kcal.mole⁻¹ pour le noir dégazé à 150° C à 16 kcal.mole⁻¹ pour l'échantillon porté sous vide à 950° C. Les courbes de chaleur décroissent d'autant plus vite quel'échantillon a été chauffé sous vide à plus haute température.

3.2. - Le sterling SO

L'anhydride sulfureux, comme l'ammoniac, s'adsorbe réversiblement sur le sterling SO.

Les isothermes d'adsorption sur le noir dégazé à 150 et 950° C sont portées sur la figure 26. L'échantillon porté sous vide à 150° C fixe une plus grande quantité de réactif que celui chauffé à 950° C. Le comportement de l'anhydride sulfureux est donc le même pour le sphéron 6 et le sterling SO. Si sur le sphéron 6, l'adsorption de l'anhydride sulfureux, comme celle de l'ammoniac diminue quand la température de dégazage augmente, il n'en est pas de même pour le sterling SO dont le dégazage favorise celle de l'ammoniac et diminue celle de l'anhydride sulfureux. Il apparaît donc qu'une partie de la physisorption

des deux gaz est de même type, mais la présence de groupements acides sur le sphéron 6 dégazé à basse température gêne la fixation de l'anhydride sulfureux.

Pour une même pression relative, c'est-à-dire sous une pression de 3 torrs pour l'ammoniac et de 1,32 torrs pour l'anhydride sulfureux, les quantités fixées sur le sterling SO dégazé à 150° C sont les suivantes :

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_3 & \text{.....} & 0,139.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2} \\ \text{SO}_2 & \text{.....} & 0,155.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2} \end{array}$$

pour l'échantillon porté sous vide à 950° C, on obtient :

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_3 & \text{.....} & 0,184.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2} \\ \text{SO}_2 & \text{.....} & 0,104.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}. \end{array}$$

Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'anhydride sulfureux sont élevées pour les premières moles adsorbées, de l'ordre de 20 kcal.mole⁻¹. Elles diminuent très rapidement ensuite comme le montre la figure 27. Ces valeurs sont en accord avec celles que BEEBE et DELL (37) ont déterminées.

Le sterling SO présente initialement un pH basique dû à la présence de groupements superficiels qui disparaissent progressivement au cours du dégazage. Le caractère basique de la surface favorise l'adsorption de SO₂ et gêne celle de NH₃ ce qui permet de comprendre que lorsque la température de dégazage augmente, la quantité de SO₂ adsorbé diminue tandis que celle de NH₃ augmente.

3.3. - Le graphon

Le graphon ne comporte pratiquement pas de groupements superficiels ni acide, ni basique.

Les phénomènes observés au cours de l'adsorption de l'anhydride sulfureux sont tout à fait analogues à ceux obtenus au cours des essais avec l'ammoniac. Il y a toujours une diminution de la quantité fixée lorsque la température de dégazage passe de 150 à 950° C.

3.4. - Conclusions sur l'adsorption de l'anhydride sulfureux

Il apparaît que l'anhydride sulfureux ne donne pas lieu à de véritables réactions chimiques avec les oxydes de surface basiques, mais qu'il est retenu par des liaisons polaires analogues à celles que l'on observe pour le second mode de fixation de l'ammoniac.

4 - ADSORPTION DE L'ISOOCTANE

Nous avons voulu appliquer le procédé d'investigation précédent à l'étude des quinones qui peuvent être présentes dans les oxydes superficiels à côté des groupements à caractère acide et basique (11). On a choisi l'isooctane comme réactif à la suite d'un travail de HALLUM et DRUSHEL (3).

En effet, ces auteurs ont constaté que le 2,2,4 triméthylpentane liquide mis en présence de groupements quinoniques supprime la vague polarographique correspondante sans modifier celle des hydroquinones.

L'isooctane a donc été employé afin d'obtenir des renseignements sur les fonctions quinoniques. Ensuite, nous avons soumis les échantillons ayant adsorbé l'isooctane à l'action de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux pour essayer de préciser le mode de fixation de ce réactif organique.

4.1. - Adsorption d'isooctane sur les noirs de carbone

L'adsorption de l'isooctane a porté sur des échantillons dégazés à 150 et 950° C comme précédemment.

Le comportement de l'isooctane est analogue sur les deux noirs de carbone sphéron 6 et sterling S0.

Sur tous les échantillons, l'adsorption et surtout la désorption sont très lentes. Il apparaît même qu'une partie du gaz est fixée irréversiblement. La proportion de l'adsorption irréversible diminue lorsque la température de dégazage augmente sans que la quantité totale adsorbée soit modifiée pour autant (fig. 28 et 29).

La chaleur d'adsorption de ce réactif est initialement très élevée, de l'ordre de $40 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Elle diminue puis se stabilise au voisinage de $20 \text{ kcal.mole}^{-1}$ jusqu'à des degrés de recouvrement relativement importants (fig. 28 et 29). La chaleur initiale d'adsorption sur l'échantillon 950° C est plus faible que pour le noir 150° C.

Le dégazage à des températures de plus en plus élevées semble donc provoquer la destruction des groupements où avait lieu une chimisorption de l'isooctane pour laisser à la place des défauts qui sont le siège d'une adsorption physique.

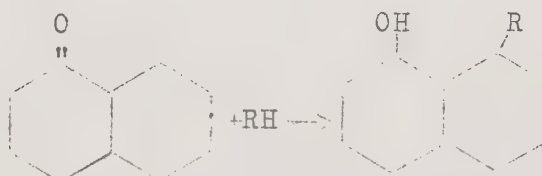
Par ailleurs, le fait qu'il subsiste encore une chimisorption importante de l'isooctane sur les échantillons portés sous vide à 950° C indique que la fixation irréversible ne dépend pas que de la présence de groupements quinoniques superficiels car à cette température il ne subsiste pratiquement plus de composés de surface.

4.2. - Adsorption d'ammoniac et d'anhydride sulfureux sur les échantillons préalablement traités par l'isooctane.

Les résultats des adsorptions d'ammoniac et d'anhydride sulfureux sur les noirs traités par l'isooctane sont portés sur les figures 30, 31, 32, 33.

On constate que la fixation préalable de l'isooctane n'apporte aucun changement aux adsorptions d'ammoniac et d'anhydride sulfureux ni sur les quantités fixées, ni sur les chaleurs dégagées.

HALLUM et DRUSHEL (3) ont supposé que le 2,2,4 triméthylpentane réduit les quinones en hydroquinones selon le mécanisme suivant :



Puisqu'on observe aucune modification sur les adsorptions de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux, cela signifie ou bien que les quinones ne fixent pas NH_3 et SO_2 , ou bien que les hydroquinones se comportent de la même manière si l'hypothèse de HALLUM et DRUSHEL est exacte.

4.3. - Conclusions sur l'adsorption de l'isooctane

Les valeurs élevées de la chaleur d'adsorption de l'isooctane ne permettent pas de conclure qu'on est en présence d'une simple adsorption physique. L'énergie de fixation est trop grande pour être attribuée à des liaisons de nature polaire ou il faudrait plusieurs liaisons par molécule. Il s'agirait alors d'une véritable fixation

de l'hydrocarbure sur la surface carbonée.

L'isooctane ne nous paraît pas être un réactif des groupements quinoniques. Il serait très intéressant d'étudier son mode de fixation plus en détail que nous n'avons pu le faire.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS TRAITEMENTS SUR LES GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES NOIRS

--ooOoo--

Les adsorptions d'ammoniac et d'anhydride sulfureux nous ont permis d'obtenir des renseignements sur les groupements superficiels des noirs de carbone à caractère acide et basique. Ces composés préexistent sur la surface carbonée ; nous allons les détruire partiellement ou en totalité par dégazage, essayer de les régénérer par l'oxygène ou la vapeur d'eau, les bloquer par des réactifs chimiques (méthanol et diazométhane), afin d'examiner l'influence de ces différents traitements sur les adsorptions d'ammoniac et d'anhydride sulfureux.

1 - OXYDATION DES ÉCHANTILLONS PAR L'OXYGÈNE

L'oxydation des noirs de carbone présente un grand intérêt. De nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet (67). Le but de ces recherches était l'étude de la nature des composés formés, de la réactivité des noirs et du mécanisme de l'oxydation.

L'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux ayant mis à notre disposition une nouvelle méthode d'étude, nous avons voulu examiner les modifications subies par les noirs au cours de leur oxydation.

Le traitement par l'oxygène a été conduit dans l'enceinte du microcalorimètre à 70° C afin d'étudier en même temps la fixation de l'oxygène et les phénomènes énergéti-

ques de la réaction.

KISELEV (68) a montré que l'adsorption de l'oxygène est irréversible dès -40°C . FRUMKIN (69, 70) a remarqué que si on débarasse un noir de tous ses composés superficiels par chauffage sous vide et qu'on le refroidit à l'abri de l'air, sa surface se recouvre, lorsque l'oxygène y accède, d'oxydes de surface basiques dont la constitution est encore inconnue. Les composés formés dépendent de l'état superficiel du noir ; aussi avons-nous opéré avec des échantillons partiellement dégazés à 150 , 350 et 600°C et plus totalement à 950°C .

1.1. - Oxydation après dégazage à basses températures

On se fixe des conditions opératoires telles que la quantité maximale d'oxygène fixé irréversiblement soit la même pour le sphéron 6 et le sterling SO : $0,15.10\text{ mole.m}^{-2}$ et quelle que soit la température de dégazage.

Il est très difficile de fixer des quantités plus importantes d'oxygène car les temps d'oxydation deviennent alors très grands. Cela peut être dû à l'apparition d'inhibiteurs de la réaction comme l'ont suggéré KISLEV et ses collaborateurs (71). De toute manière, les volumes d'oxygène fixé sont suffisants pour que l'on puisse détecter des modifications possibles de l'adsorption de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux.

Les chaleurs différentielles d'adsorption diminuent de $105\text{ kcal.mole}^{-1}$ pour les valeurs initiales à 80 kcal.mole^{-1} pour les derniers incréments adsorbés (fig.34).

Les valeurs obtenues sont en accord avec celles que d'autres auteurs ont déterminées à 20°C (71, 72).

1.1.1. - Adsorption d'ammoniac

Les phénomènes seront étudiés successivement sur le sphéron 6 et sur le sterling SO. Le graphon ne subit pratiquement aucune oxydation à 70° C, ce qui est sans doute dû à la grande homogénéité de sa surface. Une oxydation notable ne peut avoir lieu qu'à une température plus élevée.

- Le sphéron 6

La figure 35 représente les isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur les échantillons ayant subi ou non une oxydation après dégazage. On constate que l'oxydation ne modifie pas l'adsorption de l'ammoniac sur le sphéron 6 dégazé à 350 ou 600° C. Par contre, l'adsorption sur l'échantillon dégazé à 150° C croît après oxydation. C'est la quantité d'ammoniac fixé irréversiblement qui devient plus importante. Son augmentation, voisine de $0,14 \cdot 10^{-6}$ mole.m⁻², est de l'ordre de grandeur du nombre de moles d'oxygène fixé sur le noir : $0,15 \cdot 10^{-6}$ mole.m⁻².

Il semble donc qu'une mole NH₃ se fixe chimiquement sur une mole O₂ combinée sur l'échantillon. La fixation de l'oxygène sur le sphéron 6 dégazé à 150° C donne naissance à des groupements carboxyliques.

Ce résultat est en accord avec la conclusion à laquelle nous étions parvenus précédemment, à savoir que l'adsorption irréversible de l'ammoniac correspond à la formation d'un sel avec les fonctions carboxyliques.

- Le sterling SO

L'oxydation des échantillons de sterling SO dégazés à 150, 350 et 600° C n'est suivie d'aucune modifi-

cation de l'adsorption de l'ammoniac (fig. 36).

Ce résultat, comme ceux provenant des échantillons de sphéron 6 350 et 600°, peut surprendre car on voit difficilement comment les groupements oxygénés formés au cours de l'adsorption d'oxygène ne donnent pas lieu à une adsorption supplémentaire d'ammoniac.

Nous essayerons d'interpréter ces phénomènes après avoir rendu compte de tous les essais d'adsorption sur les échantillons oxydés.

1.1.2. - Adsorption d'anhydride sulfureux

La fixation d'oxygène sur un échantillon de sphéron 6 dégazé à 150° C ne provoque aucune augmentation sensible du nombre de moles d'anhydride sulfureux adsorbé (fig. 24), mais la chaleur différentielle initiale d'adsorption devient légèrement plus faible (fig. 25). Nous avons constaté avec l'ammoniac que l'oxydation conduit à la formation de fonctions acides carboxyliques sur le sphéron 6 porté sous vide à 150° C. Les résultats obtenus avec l'anhydride sulfureux peuvent confirmer ce point de vue. En effet, si des COOH sont formés sur la surface, d'une part SO₂ doit se fixer en plus grande quantité à cause de sa polarité, et d'autre part, le caractère acide des groupements gêne son adsorption ; il se peut que, dans ce cas particulier, les deux phénomènes s'annulent. Cela est confirmé par la diminution de la chaleur différentielle initiale d'adsorption qui peut être attribuée à la répulsion.

L'oxydation d'un échantillon de sterling SO dégazé à basse température n'apporte aucun changement à l'adsorption d'anhydride sulfureux.

Etudions l'oxydation des échantillons dégazés à 950° C.

1.2. - Oxydation après dégazage à 950° C

1.2.1. - Sphéron 6 dégazé à 950° C

Les isothermes d'adsorption de l'ammoniac sur le sphéron 6 dégazé à 950° C ayant subi ou non une oxydation ultérieure sont portées sur la figure 37. Le réactif paraît se fixer en moins grande quantité sur le noir oxydé. Cependant, la diminution est moins importante que la quantité d'oxygène fixée.

Les différences sur les courbes de chaleur différentielles (fig. 38) sont moins nettes que sur les isothermes. Les écarts enregistrés sont du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

Il semble que les composés formés par l'oxygène pur sur le sphéron 6 porté sous vide à 950° C soient de nature différente de ceux qui, présents initialement sur l'échantillon, contribuent à la chimisorption de l'ammoniac et qui peuvent être formés au cours de l'oxydation du noir dégazé à 150° C. Cependant, cette oxydation du sphéron 6 dégazé à 950° C augmente la quantité d'anhydride sulfureux adsorbé (fig. 39) et cette adsorption se fait de manière un peu plus énergétique (fig. 40).

Il apparaît donc qu'après dégazage à 950° C l'oxydation conduit à des composés basiques.

1.2.2. - Sterling SO dégazé à 950° C

L'oxydation d'un échantillon de sterling SO porté sous vide à 950° C modifie l'adsorption de l'ammoniac :

la quantité fixée après oxydation est réduite du nombre de moles d'oxygène adsorbée (fig. 17). Cet oxygène s'est donc fixé sur les sites d'adsorption de l'ammoniac et les nouveaux composés formés ne sont pas susceptibles d'adsorber NH_3 .

Un tel traitement ne provoque aucune modification de la quantité d'anhydride sulfureux fixé (fig. 41), cependant la chaleur différentielle d'adsorption devient plus importante (fig. 27).

On est donc conduit à penser que l'oxygène ne crée pas de nouveaux sites pour l'anhydride sulfureux, mais qu'il s'adsorbe sur ceux qui existent initialement en formant des groupements capables de fixer encore SO_2 et de manière plus énergétique.

1.3. - Essais d'interprétation

L'oxydation du sphéron 6 150°C , qui augmente la chimisorption de l'ammoniac d'une molécule pour une molécule d'oxygène fixée, doit donc conduire à la formation de groupements COOH exclusivement. Le fait que les quantités d'ammoniac et d'anhydride sulfureux adsorbés physiquement ne sont pas modifiées confirme l'hypothèse précédente. De plus, il apparaît que ces groupements carboxyliques ne sont pas formés à partir de composés oxygénés préexistants puisque les volumes de gaz physisorbé ne sont pas réduits.

Le mode de fixation de l'oxygène sur les échantillons de sphéron 6 350°C , 600°C et de sterling SO 150, 350, 600°C paraît difficile à interpréter. Les adsorptions d'ammoniac et d'anhydride sulfureux n'étant pas modifiées, il apparaît que d'une part il n'y a pas création de nouveaux sites acides ou basiques et que d'autre part, si les

composés préexistants sont concernés, ils n'en conservent pas moins les mêmes propriétés d'adsorption.

Les comportements des échantillons de sphéron 6 et de sterling SO dégazés à 950° C sont analogues : l'oxygène se fixe sur les sites initiaux d'adsorption de NH_3 et de SO_2 pour donner naissance à des composés qui n'adsorbent plus l'ammoniac mais encore l'anhydride sulfureux. De plus, l'oxydation crée de nouveaux points d'ancrage pour SO_2 sur le sphéron 6 950° C.

Essayons d'émettre une hypothèse expliquant ce phénomène.

Les résultats du chapitre III nous ont conduits à penser que l'ammoniac et l'anhydride sulfureux s'adsorbent sur des hétérogénéités de structure de la surface des échantillons dégazés à 950° C (fig. 21). Ces sites peuvent être dûs au départ d'oxyde de carbone (73) qui est capable de laisser dans certains cas des "cicatrices" superficielles sous forme, par exemple, d'atomes de carbone ayant des valences libres comme le suppose BOEHM pour le diamant (74):



Ces deux atomes sont très proches l'un de l'autre puisqu'ils étaient liés tous les deux à un même atome de carbone. On peut donc considérer qu'une liaison "tendue" s'est formée entre leur valence libre.

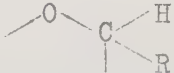
Cette liaison restant "tendue" constitue un centre

susceptible de fixer une molécule de gaz, soit SO_2 , soit NH_3 .

Si la surface est mise au contact d'oxygène pur, il est très vraisemblable qu'un pont oxygène viendra se substituer à la liaison "tendue" :



Le pont oxygène doit posséder les propriétés basiques que NORVANT (75) attribue à des groupements de ce type. Les ponts "oxygène" ainsi formés sont donc capables d'adsorber à nouveau SO_2 mais non NH_3 .

L'existence des groupements chromènes  signalés par GARTEN et WEISS (61, 62) pourrait également être interprétée par cette hypothèse.

La création de nouveaux sites d'adsorption pour SO_2 sur le sphéron 6 950° C résulterait de la formation d'un pont oxygène entre deux atomes de carbone qui ne constituaient pas initialement des centres d'adsorption.

En conclusion, nous avons constaté que l'oxydation d'échantillons portés sous vide à basse température pouvait conduire à la formation de composés acides alors que l'oxydation après dégazage à haute température donne naissance à des groupements à caractère basique.

Devant l'impossibilité de régénérer par l'oxygène les composés acides sur des noirs chauffés sous vide à 950° C, il nous a semblé intéressant de faire subir à ces échantillons un traitement par la vapeur d'eau.

2 - TRAITEMENTS PAR LA VAPEUR D'EAU DES ECHANTILLONS DEGAZES

A 950° C

Certains auteurs (76, 77) ont montré que l'eau pouvait se fixer sur une surface carbonée débarrassée de ses composés superficiels en donnant naissance à des groupements à caractère acide (76).

Un échantillon de sphéron 6 a été porté à 950° C sous vide, refroidi à l'abri de l'air et placé dans l'enceinte du microcalorimètre. De la vapeur d'eau purifiée est mise au contact de l'échantillon sous une pression de 6 torrs environ. La chaleur d'adsorption est initialement de 12 kcal.mole⁻¹. Le dégagement de chaleur cesse après 3 heures de contact.

Après pompage à 100° C, on procède à des expériences d'adsorption d'ammoniac sur le noir traité. Les résultats ne sont pas différents de ceux obtenus avant l'action de l'eau (fig. 37).

LANG et LAFARGUE (76) ont signalé l'existence d'une phase d'initiation de la réaction eau-carbone qui peut se prolonger pendant plusieurs heures. Nous avons donc repris les essais en laissant la vapeur d'eau au contact du noir pendant 22 heures, c'est-à-dire, longtemps après la fin du phénomène thermique détectable.

L'adsorption de l'ammoniac qui a suivi permet de constater que :

- le premier incrément s'adsorbe avec une chaleur différentielle de l'ordre de 18 kcal.mole⁻¹, valeur voisine des chaleurs trouvées pour la chimisorption (20 à 25 kcal.mole⁻¹).

- l'augmentation de la quantité d'ammoniac fixé est très faible : $0,025 \cdot 10^{-6}$ mole. m^{-2} (fig. 37). On a porté sur cette figure le début de l'isotherme correspondant au sphéron 6 dégazé à 150° C afin de montrer la dilatation de l'échelle.
- ce volume supplémentaire est adsorbé de manière irréversible.

Ces résultats permettent donc d'envisager la création d'un petit nombre de groupements acides par la vapeur d'eau. Il ne s'agit que de quelques sites, et l'on pourrait penser, compte tenu de la durée des essais, que quelques molécules d'oxygène auraient atteint la surface et favorisé l'oxydation. Cependant, on ne peut pas expliquer ainsi la formation de tous ces nouveaux groupements car cela correspondrait à une quantité d'oxygène équivalente à une pression de l'ordre de 0,05 mm de mercure dans l'appareil. Cela est impossible puisque l'appareil peut être facilement maintenu sous un vide statique de 10^{-4} mm de mercure pendant plusieurs jours.

Il apparaît donc que l'action prolongée de l'eau sur une surface carbonée dégazée à 950° C peut conduire à la régénération d'une faible fraction (environ 7 %) des composés acides qui préexistaient sur l'échantillon.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle l'ammoniac se fixe irréversiblement à l'état de sels d'ammonium sur les groupements carboxyliques, nous les avons méthylés.

3 - METHYLATION DES GROUPEMENTS SUPERFICIELS

L'alcool méthylique a été utilisé par différents

auteurs pour mesurer les aires de surfaces carbonées (20, 78, 79), pour étudier les interactions spécifiques des noirs graphités (59) et pour évaluer le volume des micropores (80). Tous ces auteurs ont souligné l'influence des complexes de surface sur la fixation du méthanol.

Dès lors, il apparaissait intéressant d'employer cet adsorbat dans notre étude pour examiner les modifications causées par le traitement. Dans le même état d'esprit, notre travail a été poursuivi avec le diazométhane, réactif déjà utilisé au cours des analyses fonctionnelles.

Les essais ont porté sur l'échantillon de sphéron 6 dégazé à 150° C car c'est lui qui comporte le plus grand nombre de groupements de surface comme nous l'avons montré au chapitre III.

3.1. - Traitement par l'alcool méthylique

Des essais préliminaires ont été nécessaires afin de préciser les conditions optimales qui permettent, après le traitement au méthanol, d'éliminer l'excès de réactif ainsi que l'eau formée, ceci avant d'adsorber l'ammoniac.

Les adsorptions d'alcool méthylique ont lieu dans l'enceinte même du microcalorimètre à 70° C.

3.1.1. - Essais préliminaires de méthylation

Après adsorption d'une quantité connue d'alcool méthylique, l'échantillon est dégazé à 70° C à l'intérieur du microcalorimètre avant de subir l'action de l'ammoniac. On ne tient compte que de l'alcool méthylique qui reste après dégazage.

L'action de l'alcool méthylique sur des groupements phénoliques et carboxyliques est susceptible de donner les réactions de type suivant :



L'adsorption de l'ammoniac qui suit permet de constater que :

- la quantité de gaz fixé est augmentée d'une quantité égale au nombre de moles de méthanol adsorbé (fig. 42),
- la courbe représentant les variations des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction du taux de recouvrement en ammoniac se trouve très légèrement au-dessous de celle correspondant à l'échantillon non méthylé (fig. 43).

Le premier résultat peut être interprété de deux manières différentes :

- 1°) L'alcool méthylique n'a pas réagi sur les groupements fonctionnels, mais il s'est fixé à la surface par polarité avec une énergie suffisante pour ne pas être désorbé par simple pompage ; il constitue alors de nouveaux sites d'adsorption pour l'ammoniac. Cela paraît peu vraisemblable.
- 2°) Le méthanol a bien réagi selon les processus indiqués ci-dessus, mais l'eau formée n'a pas été évacuée par le pompage à la température de l'expérience et ces molécules d'eau deviennent alors des centres de fixation

pour NH_3 . De plus, une certaine quantité de méthanol n'a pas réagi, mais reste adsorbée après pompage et constitue des sites d'adsorption pour l'ammoniac.

Les chaleurs différentielles d'adsorption du méthanol sur le noir vont nous permettre de trancher entre ces deux interprétations. L'alcool méthylique s'adsorbe avec une chaleur différentielle de $18 \text{ kcal.mole}^{-1}$ à $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Ces valeurs éliminent la première explication car la chaleur de condensation du méthanol est de $8,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$ à la température de l'expérience (59). Nous avons donc affaire à un phénomène plus énergétique.

Une estérification produit un dégagement de chaleur très faible (de l'ordre de 2 kcal.mole^{-1}) mais l'eau formée au cours de la réaction peut migrer sur la surface et s'adsorber sur des groupements non méthylés ; d'après HAYWARD et TRAPNELL (57), l'eau peut s'adsorber physiquement avec un dégagement de chaleur compris entre $10,5$ et $14,0 \text{ kcal.mole}^{-1}$; cela correspond également aux valeurs déterminées précédemment au cours de l'adsorption de l'eau sur nos échantillons.

Il apparaît donc que la deuxième interprétation est plus en accord avec les faits expérimentaux.

On doit alors pouvoir obtenir des renseignements plus intéressants en adsorbant une plus grande quantité d'alcool méthylique, en désorbant ensuite à plus haute température et en analysant les produits désorbés par chromatographie en phase gazeuse.

3.1.2. - Méthylation suivie d'un dégazage à 100°C

Les essais ont été repris en dégazant les échantillons

à 100° C sous vide après méthylation pour éliminer l'eau formée. La présence de l'eau a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse des produits de la réaction sur une colonne téflon-carbowax (la technique employée est la même que celle qui est décrite au § III. 2.1.3).

La quantité de méthanol fixée est de $0,47 \cdot 10^{-6} \text{ mole.n}^{-2}$.

L'adsorption de l'ammoniac sur le noir ainsi traité montre que la réaction est moins énergétique et que le volume fixé a diminué très sensiblement (fig. 42).

Le méthanol réagit donc sur les composés de surface du noir avec formation d'eau. Après élimination de celle-ci et de l'excès de méthanol qui peut rester sur la surface, la quantité d'ammoniac adsorbé est réduite mais la méthylation n'est pas complète car un petit volume d'ammoniac peut encore être fixé irréversiblement.

La quantité d'ammoniac adsorbé au total est diminuée de $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ mole.n}^{-2}$, valeur sensiblement égale au nombre de moles de CH_3OH fixé. La chimisorption de l'ammoniac étant de $0,36 \cdot 10^{-6} \text{ mole.n}^{-2}$, l'adsorption physique diminue donc également. On est amené à conclure qu'une partie de l'adsorption physique de l'ammoniac a lieu sur les groupements phénoliques.

La chimisorption de l'ammoniac n'a pas totalement disparu, la réaction méthanol-groupements carboxyliques n'est donc pas complète. Nous nous sommes donc adressé à un réactif plus énergétique.

3.2. - Traitement par le diazométhane

Le traitement par le diazométhane est effectué comme

au cours d'une analyse fonctionnelle. Le noir méthylé est dégazé directement dans le microcalorimètre à 70° C.

Après traitement, les quantités d'ammoniac fixé et les chaleurs dégagées sont beaucoup plus faibles que sur le noir simplement dégazé à 150° C (fig. 42 et 43). De plus, l'adsorption est alors totalement réversible.

Le diazométhane bloque quantitativement les groupements acides et réagit certainement avec les groupements phénoliques selon les réactions utilisées dans l'analyse fonctionnelle :



L'azote produit ne perturbe pas les adsorptions comme l'eau qui provient de l'action du méthanol. Ici, la méthylation réduit la quantité d'ammoniac adsorbé de $0,60 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ et supprime totalement l'irréversibilité.

Ce chiffre correspond sensiblement à la somme des carboxyles et des hydroxyles présents sur le sphéron 6 dégazé à 150° C:

$$0,53 \cdot n_{\text{COOH}}^{150} + n_{\text{OH}}^{150} = 0,67 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$$

nombres déterminés par analyse fonctionnelle. Ce sont donc bien les réactions envisagées qui se produisent à la surface.

Nous avons pu déterminer par adsorption irréversible

de l'ammoniac, la valeur n_{ia}^{150} , nombre de fonctions COOH superficielles, ici nous obtenons le total des nombres de fonctions carboxyliques et phénoliques. Nous pouvons donc en déduire le nombre de groupements phénoliques déterminés par nos essais : $n_{OH, cal}^{150}$:

$$n_{ia}^{150} + n_{OH, cal}^{150} = 0,60 \pm 0,02 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot m^{-2}$$

comme $n_{ia}^{150} = 0,36 \pm 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot m^{-2}$,

on en déduit :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{OH, cal}^{150} = 0,24 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot m^{-2} \end{array} \right\}$$

Ce résultat est compatible avec ceux obtenus au cours des analyses fonctionnelles : $0,18 < n_{OH} < 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ mole} \cdot m^{-2}$, ce qui semble prouver que l'ammoniac se fixe sur les groupements phénoliques.

Du point de vue énergétique, on peut dire que ces groupements fixent réversiblement l'ammoniac avec une chaleur d'adsorption de l'ordre de $10 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Ils font partie du deuxième type de composés superficiels.

Les expériences de méthylation nous ont donc permis de confirmer que l'ammoniac se fixe irréversiblement sur les fonctions carboxyliques de la surface à la température

de l'expérience, et de montrer que l'adsorption réversible a lieu, au moins en partie, sur les groupements phénoliques.

CHAPITRE V

GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES COKES DE SACCHAROSE ET DE HOUILLE

--ooOoo--

Relativement peu de travaux ont été effectués sur les groupements oxygénés de produits carbonés autres que les noirs de carbone. Si quelques études ont été faites avec les houilles (33, 81, 82), les cokes n'ont pratiquement pas été étudiés.

Pourtant ces oxydes de surface peuvent jouer un rôle important dans les processus d'oxydation, dans les interactions superficielles, et par suite sur les propriétés d'adhérence et d'adsorption ; il en découle parfois des perturbations dans la détermination des aires spécifiques (20).

Ainsi qu'il a déjà été signalé, nous appliquons ici notre méthode d'investigation à l'étude des composés de surface de cokes de saccharose et de houille. Les essais sont plus délicats qu'avec les noirs de carbone car une nouvelle difficulté apparaît du fait de la diffusion des réactifs dans la porosité des échantillons. Cependant, de nombreux renseignements sur l'état de surface peuvent être obtenus en comparant les résultats à ceux obtenus avec les noirs.

1 - COKES DE SACCHAROSE

Les essais sont conduits sur des échantillons de coke de saccharose G.F.E.C. 4 carbonisé à 400, 1 000 et 1 500° C. Nous examinerons successivement les résultats obtenus pour l'adsorption de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux. Le

mode opératoire est exactement le même que celui qui a été utilisé avec les noirs de carbone.

1.1. - Adsorption de l'ammoniac

On a étudié l'influence de la température de dégazage et de l'oxydation sur l'adsorption de l'ammoniac.

1.1.1. - Influence de la température de dégazage

La fixation de l'ammoniac a été étudiée sur le coke de saccharose 400° C dégazé à 150 et 350° C. Les isothermes sont représentées sur la figure 44. Une partie de l'adsorption est réversible, une autre irréversible. Lorsque la température de dégazage augmente, les quantités chimisorbées et physisorbées diminuent simultanément. Les résultats obtenus avec ce coke et le sphéron 6 peuvent être comparés dans le tableau X.

Tableau X

NH ₃ adsorbé au total (sous une pression de 3 torrs)	Sphéron 6 150° C	GFEC 400° C 150° C
10 ⁻⁶ mole.m ⁻²	1,3	0,53
10 ⁻⁶ mole.g ⁻¹	156	188
NH ₃ adsorbé irréversiblement		
10 ⁻⁶ mole.m ⁻²	0,36	0,13
10 ⁻⁶ mole.g ⁻¹	43	46

Le nombre de molécules chimisorbées par m⁻² est à peu près trois fois moins élevé sur le coke que sur le noir.

La densité totale superficielle des sites de fixation de l'ammoniac est également plus faible sur le coke que sur le noir.

Les courbes représentant les variations des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction des quantités adsorbées sont portées sur la figure 45. Les chaleurs initiales atteignent des valeurs de l'ordre de $35 \text{ kcal.mole}^{-1}$, légèrement plus importantes que celles qui ont été déterminées avec le sphéron 6. Elles décroissent ensuite jusque vers $10 - 15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ lorsque le taux de recouvrement augmente.

Les temps d'équilibre observés avec le coke de saccharose sont beaucoup plus longs qu'avec les noirs de carbone ; cette difficulté provient vraisemblablement de la porosité de l'échantillon.

Des essais effectués, il ressort que le comportement du charbon de saccharose carbonisé à 400° C vis-à-vis de l'ammoniac rappelle celui du sphéron 6. Les composés de surface doivent donc être de même nature, c'est-à-dire qu'ils présentent un caractère acide, mais leur densité superficielle est moins grande.

Les mêmes expériences conduites sur le charbon de sucre carbonisé à $1\ 000$ et $1\ 500^{\circ} \text{ C}$ montrent que l'adsorption de l'ammoniac est peu importante (fig. 46) et totalement réversible comme avec le graphon. Ainsi, l'augmentation de la température de carbonisation jusqu'à $1\ 000^{\circ} \text{ C}$ et $1\ 500^{\circ} \text{ C}$ a supprimé les sites actifs qui subsistaient encore à 400° C pour ne laisser à la place que des défauts de structure. CHICHE, DURIF et PREGERMAIN (20) ont remarqué que la carbonisation à haute température des houilles, c'est-à-dire

à 1 000° - 1 200° C, conduit à la suppression des groupements oxygénés superficiels et que les adsorptions de l'eau et du méthanol ne sont plus fonction alors que de l'accessibilité de la surface par les molécules employées.

Le comportement des échantillons vis-à-vis de l'ammoniac varie avec la température de dégazage. Nous allons voir si l'oxydation conduit à des résultats différents.

1.1.2. - Influence de l'oxydation

A 70° C, l'oxygène ne se fixe pratiquement pas sur les cokes de saccharose 1 000 et 1 500° C ; cela n'entraîne donc aucune modification de l'adsorption de l'ammoniac. Ce comportement est analogue à celui du graphon.

On observe une légère diminution sur le GFEC 1 000° C oxydé (fig. 46) comme sur les échantillons dégazés à 950° C et oxydés dans les expériences précédentes.

Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'oxygène sur le coke carbonisé à 400° C sont très importantes ; elles sont initialement de l'ordre de 105 kcal.mole⁻¹. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues avec les noirs de carbone (chapitre IV) et avec les charbons (83, 84). On fixe facilement 0,085.10⁻⁶ mole.m⁻² $\approx$ 30.10⁻⁶ mole.g⁻¹ d'oxygène sur le coke 400° C dégazé à 150 et 350° C, ensuite, la vitesse d'oxydation devient très lente. Ce phénomène a déjà été observé sur les noirs de carbone (chapitre IV, 71) et sur les houilles (85, 86).

L'adsorption d'ammoniac après oxydation dépend essentiellement de la température à laquelle l'échantillon a été préalablement dégazé (fig. 44 et 45). Sur le semi-coke porté sous vide à 150° C, l'oxydation provoque une très légère di-

minution de la quantité d'ammoniac (fig. 44) mais les chaleurs différentielles correspondantes restent très importantes (fig. 45). A 70° C, l'oxygène se fixe effectivement à la surface sans donner naissance à des quantités notables de produits volatils. La légère diminution de la quantité adsorbée pourrait être attribuée à l'obstruction de certains micropores par des molécules d'oxygène mais on n'observe pratiquement aucune variation de la surface spécifique après cette oxydation : sa valeur est toujours de $272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il est également possible que les groupements oxygénés ne bouchent pas les pores et que l'obstruction intervienne seulement au cours de l'adsorption de l'ammoniac. Les composés formés au cours de l'oxydation sont très réactifs puisque les chaleurs différentielles d'adsorption de l'ammoniac restent importantes ; par analogie avec les résultats sur les noirs, il apparaît que les oxydes formés sur le semi-coke 150° C sont des groupements carboxyliques.

On observe une diminution plus importante de l'adsorption d'ammoniac sur l'échantillon de G.F.E.C. 400° C dégazé à 350° C puis oxydé (fig. 44). La chaleur différentielle d'adsorption initiale est sensiblement augmentée et la courbe de chaleur se trouve au-dessus de celle qui est obtenue avec le coke non oxydé (fig. 45). Il semble donc que l'oxygène donne naissance, sur le produit chauffé sous vide à 350° C, à des composés de même nature que ceux provenant de son action sur l'échantillon dégazé à 150° C.

Les faits observés rappellent les résultats des essais sur le sphéron 6. Le noir provient de la combustion incomplète de produits organiques aux environs de 1 100 - 1 200° C alors que le coke étudié est produit par pyrolyse du saccharose à 400° C ; il est donc normal que l'augmentation de la température de dégazage de 150 à 350° C provoque des modifi-

cations plus importantes sur le G.F.E.C. 400 que sur le sphéron 6.

L'état de surface du semi-coke de saccharose ayant été étudié avec de l'ammoniac, il était intéressant de poursuivre ce travail en employant de l'anhydride sulfureux et de comparer les résultats obtenus.

1.2. - Adsorption d'anhydride sulfureux

Les résultats des essais d'adsorption de l'anhydride sulfureux sur les cokes carbonisés à 1 000 et 1 500° C sont analogues à ceux obtenus d'une part avec l'ammoniac sur ces échantillons, d'autre part avec les deux réactifs sur le graphon.

L'adsorption de l'anhydride sulfureux sur le G.F.E.C. 400° est totalement réversible, contrairement à celle de l'ammoniac. Sur un échantillon préalablement dégazé à 150° C, on fixe des quantités comparables de l'un et de l'autre gaz. La chaleur différentielle d'adsorption décroît de 26 - 27 à 14 - 15 kcal.mole⁻¹ au cours du recouvrement de la surface.

La quantité d'anhydride sulfureux fixé (fig. 47) et les chaleurs dégagées (fig. 48) diminuent lorsque la température de dégazage augmente.

L'oxydation d'un échantillon dégazé à 150° C provoque également une diminution du nombre de moles d'anhydride sulfureux fixé (fig. 47), et de la chaleur différentielle correspondante (fig. 48). L'action de l'oxygène sur le coke de saccharose préalablement porté sous vide à 350° C produit une action différente car on observe alors une adsorption plus importante et plus énergétique de l'anhydride sulfureux (fig. 47 et 48). Cela peut être dû au fait que 350° C est

une température proche de la H.T.T. de l'échantillon.

1.3. - Conclusions sur l'étude du coke de saccharose

Le coke de saccharose est un produit poreux dont les propriétés de surface sont à rapprocher de celles du sphéron 6. Les complexes de surface possèdent un caractère acide.

Les divergences observées entre le sphéron 6 et le G.F.E.C. 400° C proviennent des différences de H.T.T. et de la microporosité du dernier échantillon.

En effet, l'action de l'oxygène sur un semi-coke de saccharose dégazé à 150° C permet de former des composés acides comme avec le sphéron 6. L'oxydation de l'échantillon porté sous vide à 350° C produit à la fois une réduction de l'adsorption de l'ammoniac et une très légère augmentation de celle de l'anhydride sulfureux. Ce comportement rappelle celui du sphéron 6 dégazé à 950° C.

2 - ETUDE DES SEMI-COKES DE FAULQUEMONT

Ce travail a été poursuivi sur des cokes de Faulquemont carbonisés à 500, 700 et 900° ainsi que sur des échantillons activés du semi-coke 500° C.

2.1. - Cokes de Faulquemont carbonisés à 500, 700 et 900° C

Les échantillons ont été portés sous vide à 400° C avant d'être mis au contact de l'ammoniac.

Les isothermes d'adsorption de ce réactif sont portées sur la figure 49. L'augmentation de la température de carbonisation réduit la quantité d'ammoniac fixé. On n'observe qu'une très faible adsorption irréversible ($0,05 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$),

il n'y a donc que très peu de groupements carboxyliques sur les produits étudiés.

La diminution de la quantité adsorbée peut-être interprétée de plusieurs façons ; elle correspond à un départ des composés superficiels ou à une inaccessibilité de la surface (20) ou aux deux simultanément.

L'examen des courbes de la figure 50 représentant les variations des chaleurs différentielles d'adsorption va nous permettre de discuter ces interprétations.

Les chaleurs différentielles initiales diminuent de 23 à 18 kcal.mole⁻¹ et la décroissance des courbes devient plus rapide lorsque la température de carbonisation croît de 500 à 900° C. Cela indique que l'ammoniac a de moins en moins d'affinité pour la surface des échantillons, donc que les groupements superficiels disparaissent progressivement au cours de la carbonisation de 500 à 900° C. On peut noter que les chaleurs d'adsorption atteignent assez rapidement le domaine 10 - 15 kcal.mole⁻¹ signalée précédemment avec les noirs.

Pour examiner l'influence de l'accessibilité de la molécule sur l'adsorption, nous allons tenir compte de l'évolution de la texture poreuse en fonction de la température de carbonisation (20). Les auteurs de l'article cité comparent les adsorptions de méthanol, d'eau, d'azote et d'hélium sur les cokes de différentes houilles et en particulier sur les cokes de Faulquemont préparés à différentes températures. Pour ces derniers, ils constatent que la fermeture de la porosité apparaît lors de la carbonisation à température croissante (entre 750 et 900° C) successivement pour l'azote, le méthanol, l'eau et l'hélium. Mais, ce n'est

là qu'une apparence due à la dimension des molécules car la surface et la porosité poursuivent leur développement bien au-delà comme l'ont montré des études de densité à l'hélium et de diffusion des rayons X dans le même travail.

Afin de situer la dimension de la molécule d'ammoniac par rapport à celle des adsorbats employés ci-dessus, nous allons calculer son diamètre moléculaire d à partir du coefficient b de l'équation de Van der Waals comme cela a été fait pour les autres molécules (20). Ces valeurs sont portées dans le tableau XI.

Tableau XI
Dimensions des molécules

adsorbat	b litre.mole ⁻¹	d Å
He	0,02370	2,66
N ₂	0,03913	3,14
H ₂ O	0,03049	2,89
CH ₃ OH	0,06702	3,76
NH ₃	0,03707	3,09

Du point de vue géométrique, la facilité de pénétration de l'ammoniac se classe entre celles de l'azote et de l'eau. Cela signifie donc, d'après les résultats rappelés précédemment, que dans nos essais l'adsorption de l'ammoniac est gênée uniquement sur le semi-coke 900° C de Faulquemont.

Il apparaît donc que la diminution d'adsorption, lorsque l'on passe du semi-coke 500° C au semi-coke 700° C,

n'est dûe qu'au départ des groupements superficiels pendant la carbonisation. Par contre, pour l'échantillon carbonisé à 900° C, l'inaccessibilité de la surface aux molécules d'ammoniac doit intervenir.

Après avoir étudié l'influence de la température de carbonisation sur la fixation de l'ammoniac par les semi-cokes, nous allons examiner les modifications apportées par l'oxydation à basse, puis à haute température des échantillons.

2.2. - Semi-coke 500° C oxydé à basse température et à température plus élevée

2.2.1. - Oxydation à 70° C

Nous avons oxydé le semi-coke 500° C dans l'enceinte même du microcalorimètre à 70° C ; ces essais ont conduit au tracé de la courbe de chaleur différentielle de la figure 51. Pour les premiers incréments d'oxygène mis au contact de l'échantillon, le phénomène est relativement rapide puisque le dégagement de chaleur est pratiquement terminé au bout de 5 heures. Pour les incréments suivants, la réaction devient très lente. Il faut plusieurs jours avant d'atteindre l'équilibre thermique. OLPINSKI (85) a déjà signalé la lenteur du dégagement de chaleur au cours de l'oxydation des houilles. Nous devons noter qu'ici les essais d'oxydation ont été poussés plus loin qu'avec les noirs.

La courbe du graphique 51 permet de remarquer que la chaleur différentielle d'adsorption de l'oxygène dépasse 100 kcal.mole⁻¹ initialement et qu'elle décroît ensuite progressivement lorsque le taux de recouvrement augmente.

L'adsorption d'ammoniac sur l'échantillon oxydé a permis de tracer l'isotherme de la figure 52 et la courbe de chaleur de la figure 53. L'oxydation accroît la quantité d'ammoniac fixé irréversiblement de $0,1.10^{-6}$ mole.m⁻². En portant cette valeur sur la figure 51, on constate que cela correspond sensiblement au nombre de moles d'oxygène qui s'adsorbent avec une chaleur différentielle supérieure à 70 kcal.mole⁻¹. Ces ordres de grandeur conduisent à penser qu'il y a bien formation de groupements carboxyliques dans les premiers stades de l'oxydation.

Les résultats concernant le traitement par l'oxygène à 70° C rappellent ceux qui ont été obtenus au cours de l'étude du sphéron 6 dégazé à basse température.

Lorsque l'oxygène est mis en contact d'une surface carbonée à plus haute température, il y a gazéification de l'échantillon. Nous allons étudier maintenant l'influence de ce traitement sur l'adsorption de l'ammoniac.

2.2.2. - Semi-coke 500° C activé

Le semi-coke 500° C de Faulquemont a été gazéifié par WEBER (21) avec de l'oxygène à 370° C. Nous avons utilisé les échantillons usés à 6,4 % et à 40 %. Avant adsorption d'ammoniac, les échantillons sont portés sous vide à 365° C.

Les isothermes et les courbes de chaleurs différentielles sont portées sur les graphiques 54 et 55. L'activation conduit à une diminution de la quantité d'ammoniac fixé et de la chaleur dégagée au cours de l'adsorption.

Ce phénomène ne peut être dû qu'à une réduction du nombre de groupements fonctionnels par unité de surface,

car la gazéification élargit les pores, donc l'inaccessibilité de la surface ne peut pas être mise en cause. WEBER (21) était arrivé à la même hypothèse sur la diminution de la densité des groupements fonctionnels au cours de la gazéification.

Avec cet échantillon on n'observe aucune adsorption irréversible de l'ammoniac.

Il apparaît donc que le petit nombre de groupements carboxyliques préexistant sur le semi-coke a complètement disparu, même pour une usure de 6,4 %.

De ces résultats, il ressort que la gazéification diminue la quantité d'ammoniac adsorbé ainsi que les chaleurs d'adsorption. La densité superficielle des composés fonctionnels est donc réduite par le traitement à l'oxygène à 370° C ; de ce point de vue, le phénomène est analogue à celui observé au cours de l'augmentation de la température de carbonisation.

CHAPITRE VI

C O N C L U S I O N S

--ooOoo--

Le présent travail consacré à l'étude des groupements superficiels de produits carbonés nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode d'investigation à l'aide de laquelle nous avons obtenu des renseignements originaux sur la nature de ces composés et leur comportement au cours de divers traitements.

On utilise des réactifs gazeux qui sont mis au contact des solides à étudier dans un microcalorimètre maintenu à 70° C. On suit directement et en évitant l'utilisation de solvants, la fixation du réactif. On détermine simultanément l'effet thermique correspondant.

On a ainsi étudié sur trois noirs : le sphéron 6 (acide), le sterling SO (basique) et le graphon (graphité), les modes de fixation de l'ammoniac, de l'anhydride sulfureux et de l'isooctane, réactifs choisis en raison du caractère présumé acide, basique ou quinonique des groupements superficiels. Les informations recueillies ont permis de préciser l'influence de la température de dégazage, de l'oxydation par l'oxygène ou la vapeur d'eau, de la méthylation par l'alcool méthylique ou le diazométhane.

Les résultats obtenus confrontés à ceux de l'analyse fonctionnelle, de la thermogravimétrie et de la spectrométrie infrarouge conduisent aux conclusions suivantes :

- l'ammoniac se fixe irréversiblement sur les groupe-

ments carboxyliques en formant un sel d'ammonium, le dégagement de chaleur correspondant étant de l'ordre de $25 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Les groupements responsables de cette chimisorption disparaissent au cours du dégazage en donnant de l'anhydride carbonique.

- dans les conditions opératoires utilisées la chimisorption de l'ammoniac peut être aisément distinguée de la physisorption et permet un dosage très sensible des groupements acides superficiels. Ainsi, sur le sphéron 6 dégazé à 150° C , la quantité d'ammoniac fixé irréversiblement est de $0,36 \pm 0,01.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$ alors que l'analyse fonctionnelle permet simplement d'estimer que le nombre de groupements carboxyliques est compris entre $0,35$ et $0,45.10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$.

- l'ammoniac et l'anhydride sulfureux peuvent s'adsorber réversiblement sur les groupements superficiels en particulier sur les hydroxyles. La chaleur d'adsorption est alors voisine de $10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, ce qui, compte tenu des chaleurs de condensation, correspond approximativement à l'énergie d'une liaison hydrogène. Cette adsorption réversible est liée à la présence de composés qui donnent lieu à un dégagement d'oxyde de carbone au cours de la pyrolyse.

- un troisième type de sites faiblement énergétiques doit être envisagé pour la fixation de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux : il s'agirait de défauts de surface. La densité de ces défauts est sensiblement la même après dégazage à 950° C sur le sphéron 6 et sur le sterling SO. Ce serait également des sites d'adsorption de l'oxygène.

- la fixation de l'isooctane est très énergétique ; elle ne semble pas liée à la présence de groupements quinoniques.

- l'augmentation de la température de dégazage élimine les composés de surface ; corrélativement, les chaleurs d'adsorption diminuent.

- bien que très énergétique à 70° C la fixation de l'oxygène devient rapidement un phénomène très lent. Elle conduit à la formation de composés acides sur des échantillons dégazés à basse température et basiques sur des échantillons portés sous vide à 950° C.

- un traitement prolongé à la vapeur d'eau ne nous a pas permis de régénérer les groupements acides initialement présents.

- la méthylation par l'alcool méthylique concerne à la fois les groupements carboxyliques et hydroxyliques mais elle n'est que partielle. Par contre, elle est quantitative avec le diazométhane.

Des cokes poreux ont ensuite été étudiés par la même méthode avec les mêmes réactifs :

- le comportement du semi-coke de saccharose carbonisé à 400° C rappelle celui du sphéron 6. L'augmentation de la température de dégazage réduit le nombre des composés superficiels.

- les essais sur le semi-coke de Faulquemont 500° C montrent que ces échantillons présentent un caractère faiblement acide. L'augmentation de la température de carbonisation entraîne une diminution de densité des composés de surface.

- l'activation du semi-coke de Faulquemont 500° C par l'oxygène à 370° C augmente l'aire spécifique et diminue la

densité des groupements superficiels.

- la densité des groupements carboxyliques superficiels après dégazage à 150° C est respectivement de :

$$0,36 \pm 0,01 ; 0,13 \pm 0,03 \text{ et } 0,05 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ mole.m}^{-2}$$

pour le sphéron 6, le semi-coke de saccharose 400° C et le semi-coke de Faulquemont 500° C.

- la fixation d'oxygène à 70° C sur les cokes, comme sur les noirs, est à la fois très énergétique (chaleur initiale supérieure à 110 Kcal) et très lente. Ce dernier caractère est peut être encore accentué par la difficulté de pénétration du gaz dans la texture poreuse.

L'oxydation des produits préparés et dégazés à basse température conduit à la formation de fonctions carboxyliques. Elle a une efficacité décroissante dans l'ordre semi-coke de Faulquemont 500° C, sphéron 6 et semi-coke de saccharose 400° C.

L'adsorption de différents gaz et l'étude des phénomènes énergétiques correspondants constitue donc une méthode d'investigation originale qui nous a permis d'obtenir un ensemble cohérent d'informations sur les groupements superficiels des carbones et qui est susceptible de trouver de nombreuses applications dans le domaine de la physico-chimie des surfaces.

BIPLIOGRAPHIE

---ooOoo---

1. N. SCHILOW, H. SCHATUNOWKAJA et K. TSCHMUTOW, Z. Phys. Chem., A 149, 211, 1930.
2. D.S. VILLARS, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3655, 1948.
3. J.V. HALLUM et H.V. DRUSHEL, J. Phys. Chem., 62, 110, 1958.
4. H.M. COLE et E.M. DANENBERG, Rubber Age, 81, 96, 1957.
5. V.I. LYGIN, N.V. KOVALEVA, N.N. KARTARADZE et A.V. KISELEV, Kolloid. Zh., 22, 334, 1960.
6. J.B. DONNET, F. HUEBER, N. PEROL et J. JAEGER, J. Chim. Phys., 60, 426, 1963.
7. M.L. STUDEBAKER, E.W.D. HUFFMAN, A.C. WOLFE, L. G. NABORS, Ind. Eng. Chem., 48, 162, 1956.
8. M.L. STUDEBAKER, Proceedings of the 5th Conference on Carbon, Vol. 2, p. 189, Pergamon Press, Oxford, 1963.
9. J.B. DONNET, F. HUEBER, G. REITZER, J. ODDOUX et G. RIESS, Bull. Soc. Chim. Fr., 1727, 1962.
10. H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. GATPOK, Angew. Chem., 17, 742, 1964.
11. J.B. DONNET, Carbon, 6, 161, 1968.
12. W.J. BRUIN et Th. Van der PLAS, Rev. Gén. Caoutchouc, 41, 453, 1964.
13. B.R. PURI et R.C. BANSAL, Carbon, 1, 451, 457, 1964.
14. T. SIEMIENIEWSKA, Koks Smola Gaz, 7 - 8, 189, 1968.
15. S. BRUNAUER, P. H. EMNETT et E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
16. W.R. SMITH, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, p. 34 - 65, 1945, The Interscience Encyclopedia Inc.
17. J. BISCOE et B.E. WARREN, J. Appl. Phys., 13, 364, 1942.

18. M.T. COLTHARP et N. HACKERMAN, J. Phys. Chem., 72
1171, 1968.
19. M. ROQUES et M. BASTICK, Bull. Soc. Chim. Fr., 1252,
1970.
20. P. CHICHE, J. Chim. Phys., 60, 792, 1963.
S. PREGERMAIN et P. CHICHE, J. Chim. Phys., 60, 799, 1963.
S. DURIF, J. Chim. Phys., 60, 816, 1963.
P. CHICHE, S. DURIF et S. PREGERMAIN, J. Chim. Phys.,
60, 825, 1963
21. J. WEBER, Thèse 3e cycle, Nancy, 1965.
22. E. CALVET et H. PRAT, Microcalorimétrie, Applications
physicochimiques et biologiques, Masson, Paris, 1956.
23. E. CALVET et H. PRAT, Récents Progrès en Microcalorimé-
trie, Dunod, Paris, 1958.
24. P.C. GRAVELLE, Thèse, Lyon, 1963.
25. M. CASTAGNE, Thèse, Nancy, 1969.
26. R. STREIFF, Thèse, Nancy, 1967.
27. M. LUEDTKE, Biochem. Zeit., 268, 372, 1954.
28. G.F. DAVIDSON et T.P. NEVELL, J. Text. Inst., 395,
59, 1948.
29. S. ZEISEL, Monatshefte für Chemie, 6, 989, 1885.
30. C.L. WILSON et D.W. WILSON, Comprehensive Analytical
Chemistry, 1B, 659, 1960.
31. M. BAVEREZ, Thèse, Nancy, 1966.
32. H.P. BOEHM, E. DIEHL et W. HECK, Rec. Gén. Caoutchouc,
41, 461, 1964.
33. H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOK, Angew.
Chem., 76, 742, 1964.
34. U. HOFMAN et G. OHLERICH, Angew. Chem., 62, 16, 1950.
35. M.L. STUDEBAKER, Rubber Age, 80, 661, 1957.
36. R.B. ANDERSON et P.H. EMMETT, J. Phys. Chem., 56, 756,
1952.

37. R.M. DELL et R.A. BEEBE, J. Phys. Chem., 59, 746, 754, 1955.
38. W.B. SPENCER, C.H. HAMBERG et R.A. BEEBE, J. Phys. Chem., 62, 719, 1958.
39. A.A. VOSKRESENSKII, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 119, 724, 1958.
40. A.A. VOSKRESENSKII, Kolloid Zh., 23, 3, 1961.
41. G. DUPUPET et M. BASTICK, C.R. Acad. Sc. Paris, 269 Ser. C., 437, 1969.
42. J.B. DONNET et G. HENRICH, Bull. Soc. Chim. Fr., 1609, 1960.
43. F. PEQUIGNOT, communication personnelle.
44. G.C. CANNON et G.B.B.M. SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc., 41, 279, 1945.
45. L.J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules, Methuen, Londres, 1962.
46. N.J. HARRICK, Internal reflection spectroscopy, Interscience, New-York, 1967.
47. M.M. STIMSON et M.J. O'DONNELL, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1805, 1952.
48. L. CZUCHAJOWSKI, M. LASOV, W. SZYMANOVSKI, A. DUJAVSKI, I. OLSZEWSKA et A. CORALSZYK, Bull. Pol. Sci., 9, 107, 1961.
49. J.E. MAPES et R.P. EISCHENS, J. Phys. Chem., 58, 1059, 1954.
50. D.E. NICHOLSON, Nature, 186, 630, 1960.
51. R.O. FRENCH, J. Phys. Chem., 58, 805, 1954.
52. N.W. CANT et L.H. LITTLE, Nature, 211, 69, 1966.
53. P. PICHAT, M.V. MATHIEU et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 66, 846, 1969.
54. E.J. HARTWELL, R.E. RICHARDS et N. W. THOMPSON, J. Chem. Soc., 1436, 1948.

55. C. DUVAL, H. GERDING et J. LECOMTE, Rev. Trav. Chim., 69, 391, 1950.
56. M.M. STIMSON, J. Chem. Phys., 22, 1942, 1954.
57. D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL, Chemisorption, Butterworths, Londres, 1964.
58. J.H. de BOER, Chemisorption, Butterworths, Londres, 1957.
59. N.N. AVGUL, SIDOLOV, KISELEV et KURDYUKOVA, Zh. Fiz. Khim., 42, 188, 1968.
60. J. BASTICK, Thèse Nancy, 1958.
61. V.A. GARTEN et D.E. WEISS, Rev. Pure Appl. Chem., 7, 69, 1957.
62. V.A. GARTEN et D.E. WEISS, Aust. J. Chem., 10, 309, 1959.
63. D. RIVIN, Proceedings of the 5th Conference on Carbon, Vol. 2., p. 199, Pergamon Press, Oxford, 1963.
64. H.P. BOEHM et M. VOLL, 8th Conference on Carbon, Preprint n° 125, Buffalo, 1967.
65. H. JUENTGEN et W. PETER, Staub, 25, 425, 1965.
66. J. SIEDLEWSKI, Roczniki Chem., 38, 1539, 1964.
67. J.B. DONNET, Les Carbones II p. 763, Masson, Paris, 1965.
68. G.G. FEDOROV, Yu. A. ZARIF'YANTS et V.F. KISELEV, Zh. Fiz. Khim., 37, 2344, 1963.
69. R. BURSTEIN et A. FRUMKIN, Z. Phys. Chem., A 141, 219, 1929.
70. A. FRUMKIN, Kolloid Z., 51, 123, 1930.
71. Yu. A. ZARIF'YANTS, V.F. KISELEV, N.N. LEZHNEV et O.V. NIKITINA, Carbon, 5, 127, 1967.
72. Yu. A. ZARIF'YANTS, V.F. KISELEV et G.G. FEDOROV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 144, 151, 1962.
73. R.F. STRICKLAND - CONSTABLE, J. Chim. Phys., 47, 52, 1950.

- 74. H.P. BOEHM, Kolloid - Z. Z. Polym., 227, 17, 1968.
- 75. H. NORMANT, Chimie Organique P. 153, Masson, Paris, 1963.
- 76. F.M. LANG et Y. LAFFARGUE, C.R. Acad. Sci. Paris, Série C, 266, 485, 1968.
- 77. M.M. DUBININ, Chemistry and Physics of Carbon, P.L. WALKER, Vol. 2, p. 51, M. DEKKER Inc., New-York, 1967.
- 78. A. PAVLIK, Thèse Doct. Ing., Paris, 1966.
- 79. J.A. LECK, W. KEITH/HALL et R.B. ANDERSON, Nature, 168, 124, 1951.
- 80. P. CHICHE, H. MARSH et S. PREGERMAIN, Fuel (Londres), 46, 341, 1967.
- 81. I.G.C. DRYDEN, B.C.U.R.A. Monthly Bull., 24, 289, 1960.
- 82. J.B. DONNET, E. PAPIRER et P. COUDERC, Bull. Soc. Chim. Fr., 929, 1968.
- 83. M.T. MARSHALL et M.E. BRAMSTON-COOK, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2019, 1929.
- 84. H.I. BULL, M.H. HALL et W.E. GARNER, J. Chem. Soc., 837, 1931.
- 85. W. OLPINSKI, Archiwum Gornictwa, 111, 1959.
- 86. W. OLPINSKI, Archiwum Gornictwa, 183, 1962.

TABLE DES MATIERES

--ooOoo--

<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS</u>	
1. Les noirs de carbones	5
2. Les cokes de saccharose et de houille.....	11
 <u>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</u>	
1. Etude simultanée de l'adsorption et des phénomènes thermiques qui l'accompagnent ...	14
2. Etude complémentaire de l'adsorption et de sa cinétique par thermogravimétrie	21
3. Analyse fonctionnelle	22
4. Utilisation de la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation des groupements superficiels	26
 <u>CHAPITRE III : GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES NOIRS</u>	
1. Dégazages	29
2. Adsorption de l'ammoniac	30
3. Adsorption de l'anhydride sulfureux	51
4. Adsorption de l'isooctane	55
 <u>CHAPITRE IV : INFLUENCE DE DIFFERENTS TRAITEMENTS SUR LES GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES NOIRS</u>	
1. Oxydation des échantillons par les noirs ...	59
2. Traitements par la vapeur d'eau des échantillons dégazés à 950° C	67
3. Méthylation des groupements superficiels ...	68

CHAPITRE V :	<u>GROUPEMENTS SUPERFICIELS DES COKES DE</u>	
	<u>SACCHAROSE ET DE HOUILLE</u>	
1. Cokes de saccharose		76
2. Etude des semi-cokes de Faulquemont		82
CHAPITRE VI :	<u>CONCLUSIONS</u>	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		92

Nom de l'Etudiant : GUY DUPUPET

Nature de la thèse : Doctorat Es Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

NANCY, le 15 Juillet 1970

Le DOYEN
DE LA FACULTE DES SCIENCES

J. AUBRY

